

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093583

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 2/16
H01M 2/26
H01M 2/34
H01M 4/62
H01M 10/04

(21)Application number : 11-284882

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 05.10.1999

(72)Inventor : UEJIMA HIROSHI
KAMI KENICHIRO
AMANO TADAYOSHI
HOSOKAWA TOKUICHI
SHINKAI RYUICHIRO
YAMADA MANABU

(30)Priority

Priority number : 10325482
11208264

Priority date : 16.11.1998
22.07.1999

Priority country : JP

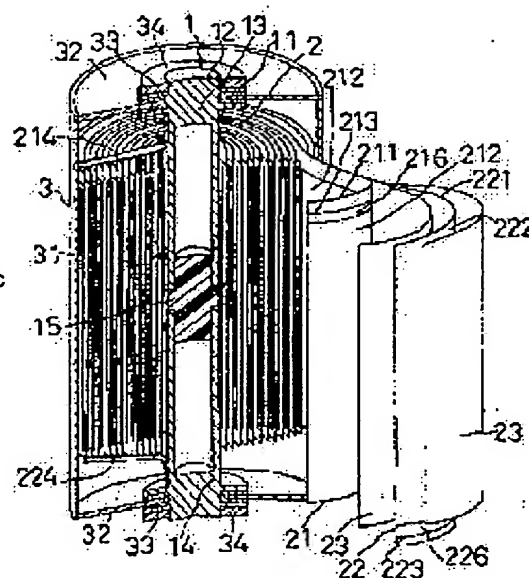
JP

(54) STACKED BATTERY AND FABRICATING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stacked battery which prevents short-circuiting therein and has high yield.

SOLUTION: A wound battery, a stack battery of the present invention, has wound electrodes consisting of positive and negative electrodes 21 and 22 and two sheets of separators 23 interposed in between. This wound electrode has insulating layers 216 and 226 made of insulation resin, that are formed on both sides of basic portions of protrusions 213 and 223 in the positive and negative electrodes 21 and 23. For this reason, even though non-protruded ends of the positive and negative electrodes are exposed due to an axially missed winding of the separators 23, short-circuiting is prevented between the non-protruded portions of the electrodes 21 and 22 and the basic portions of the protrusions 213 and 223 of the electrodes by virtue of the insulating layers 216 and 226. As a result, yield is increased corresponding to reduction in short-circuiting within the battery.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-93583

(P2001-93583A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
2/16		2/16	P 5 H 0 2 1
2/26		2/26	Z 5 H 0 2 2
2/34		2/34	B 5 H 0 2 8
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 30 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-284882
(22) 出願日 平成11年10月5日 (1999.10.5)
(31) 優先権主張番号 特願平10-325482
(32) 優先日 平成10年11月16日 (1998.11.16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平11-208264
(32) 優先日 平成11年7月22日 (1999.7.22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(72) 発明者 上嶋 啓史
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 加美 謙一郎
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(74) 代理人 100081776
弁理士 大川 宏

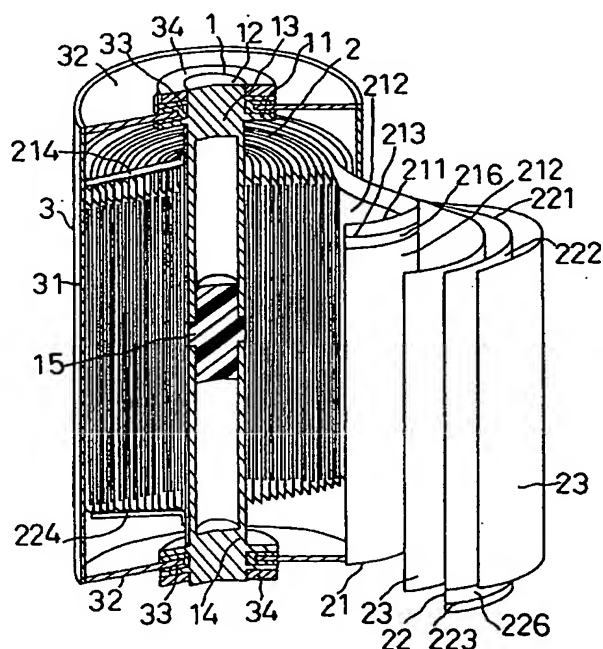
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型電池及びその電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池内部での短絡が防止されており、歩留まりが高い積層型電池を提供すること。

【解決手段】 本発明の積層型電池である巻回電極電池は、正負両極21、22とその間に介在する二枚のセパレータ23とからなる巻回電極体を有する。この巻回電極体では、正負両極21、22の突出部213、223の根本部分の両面に、絶縁性樹脂からなる絶縁層216、226が形成されている。それゆえ、セパレータ23の軸長方向の巻ずれに起因して正負両極21、22の非突出端部が露出しても、絶縁層216、226の存在により正負両極21、22の突出部213、223の根本部分との間で短絡することが防止されている。その結果、電池内部での短絡がなくなる分だけ歩留まりが高くなるという効果がある。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シート状の正極板及び負極板と、該正極板及び該負極板の間に介在するセパレータとが積層されてなる積層電極体を有する積層型電池において、前記正極板及び前記負極板の両電極板のうち少なくとも一方の該電極板は、極の異なる該電極板の側端に対して突出した突出部を有し、該突出部は、その少なくとも根本部分の表面上に短絡防止層をもつことを特徴とする積層型電池。

【請求項 2】 前記正極板、前記負極板及び前記セパレータは、共に積層された状態で巻かれた巻回電極体を構成し、前記突出部は、巻回軸長方向に突出している請求項 1 に記載の積層型電池。

【請求項 3】 前記短絡防止層は、絶縁体よりなる請求項 1 及び請求項 2 のいずれかに記載の積層型電池。

【請求項 4】 前記短絡防止層は、前記突出部の前記根本部分にまで突出した前記セパレータの端部で形成されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の積層型電池。

【請求項 5】 他方の電極板が前記一方の電極板の突出していない端部の側端に対して突出した突出部を有しており、前記セパレータは、前記一方の電極板の両側及び該一方の電極板の前記非突出部を覆う形状を有しており、前記セパレータの前記非突出端部を覆う部分は、該非突出部と該非突出部に隣接する前記他方の電極板の前記突出部の根本部分との間を隔離している請求項 4 に記載の積層型電池。

【請求項 6】 前記セパレータは、前記正極板及び前記負極板のうち前記突出部を有する方の電極板の表面上に一体的に形成された多孔質被膜である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の積層型電池。

【請求項 7】 前記多孔質被膜は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエステル樹脂、ポリエチレンナフタレート、エチレンシクロオレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体のうちの少なくとも一種を含む請求項 6 に記載の積層型電池。

【請求項 8】 前記ポリエステル樹脂は、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートの少なくとも一方である請求項 7 に記載の積層型電池。

【請求項 9】 前記多孔質被膜は、その厚み方向に対し、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えている請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層型電池。

【請求項 10】 前記正極板及び前記負極板のうち少なくとも一方は、少なくとも活物質と結着剤とで構成され、該結着剤は、親水基を有する親水性高分子材料が該

親水基と結合反応した架橋剤を介して互いに架橋されてなる請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の積層型電池。

【請求項 11】 シート状の電極本体と、該電極本体の側端より突出した突出部とを有するとともに、該電極本体の表面上に絶縁性の多孔質被膜を有し、かつ該突出部の少なくとも根本部分の表面上に該多孔質被膜と一体的に形成された短絡防止層を有する電極の製造方法であって、

前記電極本体と前記突出部とからなる電極板を形成する電極板形成工程と、

高分子材料をその良溶媒に溶解させて調製した高分子合剤を、該電極板の前記突出部の根本部分を含む表面に層状に粘着させて、その表面上に高分子合剤層を形成する高分子合剤層形成工程と、

前記高分子合剤層を前記高分子材料に対して難溶性の液に曝すことにより高分子材料を析出させる高分子析出工程と、

高分子材料を析出させた前記高分子合剤層を乾燥させて、前記短絡防止層と多孔質被膜とを得る乾燥工程と、からなることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項 12】 前記電極板形成工程においては、電極活物質と、親水基を有する親水性高分子材料と、該親水基と結合反応を起こして結合可能な架橋剤と、水性溶媒とを混合することにより、該親水基と結合反応した架橋剤により該親水性高分子材料を架橋して架橋高分子体を形成するとともに、該架橋高分子体を該電極活物質に対して分散させた活物質含有合剤を調製した後、該活物質含有合剤を用いて該電極活物質を該架橋高分子体により結着させて前記電極板を形成する請求項 11 に記載の電極の製造方法。

【請求項 13】 前記親水基は水酸基である請求項 12 に記載の電極の製造方法。

【請求項 14】 前記親水性高分子材料は、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイドのうちの少なくとも一種である請求項 13 に記載の電極の製造方法。

【請求項 15】 前記架橋剤は、親水基を有する請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の電極の製造方法。

【請求項 16】 前記架橋剤は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、尿素ホルマリン樹脂、メチロールメラミン樹脂、グリオキサール及びタンニン酸のうちの少なくとも一種である請求項 12 乃至 15 のいずれかに記載の電極の製造方法。

【請求項 17】 前記活物質含有合剤に含まれる前記架橋剤は、前記親水性高分子材料に含まれる前記親水基と結合反応する官能基を、該親水基の数と同数以上有する請求項 12 乃至 16 のいずれかに記載の電極の製造方法。

【請求項 18】 前記高分子合剤は、前記高分子材料と

塩とが互いに分散してなる請求項 11 乃至 17 のいずれかに記載の電極の製造方法。

【請求項 19】 前記塩は、塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、リチウムビストリフルオロメチルスルホンリイミド、6 フッ化ヒ酸リチウムの少なくとも一種である請求項 18 に記載の電極の製造方法。

【請求項 20】 前記高分子合剤は、前記高分子材料を 100 重量部とすると、前記塩を 5 重量部以上含有する請求項 18 及び請求項 19 のいずれかに記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、巻回電極電池などの積層型電池と、その積層型電池に用いることのできる電極の製造方法との技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話や携帯ビデオカメラ、携帯情報端末などの電源として、容積当たり及び重量当たりのエネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池が主流となりつつあり、電気自動車用のバッテリーとしても注目を集めている。

【0003】 しかし、リチウムイオン二次電池を電気自動車用として使用する場合には、大電力を提供することが要求されるので、通常に行われているタブによる電流の取り出し方式では、電池の内部抵抗が大きくなり、発熱の問題や出力不足の問題を生じる。すなわち、単一のタブによる巻回電極体からの集電によっても、高出力化への対応は困難であり、不都合であった。かといって、逆に多数のタブを巻回電極体に溶着しようとする、多数のタブを巻回電極体に溶着しつつ巻回していくので、巻回工程の工数がかさんで生産性が低いという不都合を生じていた。

【0004】 このような不都合を解消する目的で、特開昭 55-80269 号公報には、従来技術としての巻回電極電池が開示されている。

【0005】 この巻回電極電池は、巻回軸長方向に沿って互いに反対方向に突出した突出部をもつ帯状の正極板及び負極板と、正極板及び負極板の間に介在するセパレータとが共に巻かれた巻回電極体を有する。すなわち、正極板及び負極板の両電極板は、極の異なる該電極板（異極板）の側端に対して突出させた突出部を有する。そして正極板及び負極板とは、それぞれ集電体が溶接されており、正極板及び負極板は、外部に電力を供給する正負一対の電極端子とこれらの集電体を介して接続されている。

【0006】 それゆえ、従来技術の巻回電極電池によれば、多数のタブの接続を要しないので生産性を低下させることなく製造でき、電気抵抗が少ない集電体をもって過熱の恐れなしに大出力を発揮することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の従来技術の巻回電極電池では、前記突出部がセパレータの巻きずれにより異極板の側端部に接触して、短絡が生じることがあり、高い歩留まり率で生産することが難しかった。例えば、正極板及び負極板とセパレータとの巻回軸長方向の位置が精密に整合していないと、突出部とは逆方向の端部である反対端部が隣り合う異極の突出部と接触し、短絡を生じることがあった。このように、セパレータの巻きずれによって露出した負極板の反対端部が正極板の突出部と接触して、容易に短絡が生じうるので、生産過程において不良品率が無視できないほど大きくなる可能性があった。

【0008】 上述のような問題は、巻回電極電池に限らず、例えばコイン型電池のように、それぞれ円板状の形状をもつ正極板と負極板とをそれらの間にセパレータを挟んで重ね合わせて形成した積層電極体を備える電池や、角型電池のように、それぞれ方形板状の形状をもつ正極板と負極板とをそれらの間にセパレータを挟んで交互に積層して形成した積層電極体を備える電池など、他の従来技術の積層型電池においても同様に起こりうる問題であった。

【0009】 すなわち、これらの積層型電池においても、正極板及び負極板とセパレータとの重ね合わせの位置が精密に整合していないと、突出部とは逆方向の端部である反対端部が隣り合う異極の突出部と接触し、短絡を生じることがあった。その結果、先の巻回電極電池と同様に、たとえばセパレータの積層ずれによって露出した負極板の反対端部が正極板の突出部と接触して、容易に短絡が生じうるので、生産過程において不良品率が無視できないほど大きくなる可能性があった。それゆえ、従来技術の積層型電池では、製品の歩留まり率が十分に高いとは言えないという不都合があった。

【0010】 一方、上記従来技術のいずれの電池においても、使用中において、電池内部の温度が異常に上昇してセパレータが縮んでしまう可能性がある。また、振動等によりセパレータが正極板及び負極板の間の所定位置からずれてしまう可能性もある。これらの場合においても、正極板及び負極板のうち異極板の側端に対して突出させた突出部が、異極板の側端部に接触して短絡が生じることがありうる。

【0011】 そこで本発明は、電池内部での短絡が確実に防止されており、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を提供することを解決すべき課題とする。

【0012】 また、こうした積層型電池に用いることができる電極を容易に製造できる電極の製造方法を提供することも解決すべき課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、発明者らは以下の手段を発明した。

5

【0014】（第1手段）本発明の第1手段は、請求項1記載の積層型電池である。

【0015】すなわち、本手段は、シート状の正極板及び負極板と、該正極板及び該負極板の間に介在するセパレータとが積層されてなる積層電極体を有する積層型電池において、前記正極板及び前記負極板のうち少なくとも一方は、極の異なる電極板（異極板）の側端に対して突出した突出部を有し、該突出部は、その少なくとも根本部分の表面上に短絡防止層をもつことを特徴とする。該突出部は、前記タブのように電極体とは別に形成された導電体を電極板に接合したものであってもよいし、電極体と同体的に形成されたものであってもよい。該突出部は、セパレータを介して隣り合う異極板の側端に対して突出していることが特に望ましい。

【0016】本手段では、突出部をもつ電極板と、その電極板の異極板の突出していない側端部（非突出部）とが接触する可能性がある積層型電池において、その突出部の根本部分に短絡防止層が配設されている。それゆえ、正極板と負極板とを積層したときに、セパレータの積層ずれなどにより非突出部が突出部の根本部分に接触しても、非突出部と突出部の根本部分との間には短絡防止層が介在するので、正負両極の間での短絡は防止される。また、非突出部のバリ等により突出部に非突出部が接触する恐れがある場合には、突出部の根本部分に短絡防止層が配設されていれば、同様にして正負両極の間での短絡は防止される。

【0017】したがって本手段によれば、電池内部での正負両極の間での短絡は確実に防止されるので、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を提供することができるという効果がある。

【0018】本手段では、電池から電力が供給される電力供給体の外部リードを積層電極体を構成する正極板及び負極板に直接接続することもできるが、電力の集電効率を高めることや、電解液の密封などを目的として、正極板及び負極板にそれぞれ接続されて外部に電力を供給する正負一對の電極端子を設けることが望ましい。この場合には、前記正極板及び前記負極板のうち少なくとも一方の電極板が、異極板の側端から突出して前記電極端子に接続された突出部を有し、該突出部はその根本部分の表面上に短絡防止層をもつことが望ましい。

【0019】こうした前記突出部が電極端子に接続されている積層型電池においては、セパレータの側端を該突出部に対して突出させることができない。このように前記突出部が電極端子に接続されている積層型電池など、前記突出部をセパレータの側端に対しても突出させざるを得ない電池においては、該セパレータの少しの積層ずれが、該突出部と、該突出部を有する電極板の異極板の側端部との接触を引き起こす恐れがある。こうしたセパレータの少しの積層ずれを防ぐことには、多大なコストがかかることがある。

6

【0020】本手段は、前記突出部が、前記異極板の側端に対してだけでなく、該突出部を有する電極板と前記異極板との間に介在するセパレータの側端に対しても突出している電池に特に有効である。すなわち、セパレータの少しの積層ずれが生じて、上述のように短絡防止層が正負両極の間での短絡を確実に防止することができる。この短絡防止層は、セパレータの少しの積層ずれを防ぐことに比べれば、安価に配設することが容易である。それゆえ、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を安価に提供することができるという効果がある。

【0021】特に突出部を電極端子に接続する場合には、その接続を容易にするため、電極板の突出部をその電極端子の方向へ曲げたりするなど突出部を変形させることがある。このような場合、変形させた突出部が、異極板の側端部に接触しやすくなってしまい、セパレータのわずかな積層ずれが、該突出部と、該突出部を有する電極板の異極板の側端部との接触を引き起こす恐れがある。こうしたセパレータのわずかな積層ずれを防ぐことには、極めて多大なコストがかかることがある。本手段では、このように突出部を電極端子に接続する場合においても、上述のように短絡防止層が正負両極の間での短絡を確実にかつ安価に防止することができるため、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を安価に提供することができるという効果がある。

【0022】本手段は、コイン型電池のようにそれぞれ円板状の形状をもつ正極板と負極板とをそれらの間にセパレータを挟んで重ね合わせて形成した積層電極体を備える電池や、角型電池のように、それぞれ方形板状の形状をもつ正極板と負極板とをそれらの間にセパレータを挟んで交互に積層して形成した積層電極体を備える電池など、公知の積層構造を有する積層型電池に採用することができる。また、その電池の種類についても特に限定されるものではなく、リチウム電池など公知の種類の積層型電池に採用することができる。また、一次電池及び二次電池のいずれにも採用することができる。

【0023】例えば、本手段をリチウム二次電池に採用するならば、正極板、負極板、セパレータ及び電解液については次の材料よりなるものを用いることができる。

【0024】正極板の活物質には、公知の正極活物質を用いることができる。中でも、 LiMn_2O_4 などのマンガ酸リチウムや、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムなど、リチウムと遷移金属との複合酸化物を用いることが好ましい。これらの複合酸化物は、充電時におけるリチウムイオンの放出性（デインターカレート性能）と、放電時におけるリチウムイオンの吸蔵性（インターカレート性能）とに優れるため、正極板の充放電反応を優れたものとすることができる。

【0025】また、負極板の活物質には公知の炭素材を用いることができる。中でも結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などからなるものを用いることが好ましい。この

ような結晶性の高い炭素材は、充電時におけるリチウムイオンのインターカレート性能と、放電時におけるリチウムイオンのデインターカレート性能とに優れるため、負極板の充放電反応を優れたものとすることができる。また、炭素材以外に酸化物及び硫黄化物などを活物質として用いてもよい。

【0026】正極板及び負極板のいずれも、電気伝導性に優れた集電板上に、電極活物質を含む層を形成した電極板を用いることが好ましい。この場合、前記突出部を集電板と一体的に形成してもよい。

【0027】セパレータについても、公知の材料からなるものを用いることができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の高分子からなるセパレータを用いることができる。

【0028】電解液にも公知のものを用いることができる。特に、LiPF₆などのリチウム塩をエチレンカーボネートなどの有機溶媒に溶解した非水電解液を用いることが好ましい。

【0029】（第2手段）本発明の第2手段は、請求項2記載の積層型電池である。

【0030】すなわち、本手段は、前述の第1手段において、前記正極板、前記負極板及び前記セパレータは、共に積層された状態で巻かれた巻回電極体を構成し、前記突出部は、巻回軸長方向に突出していることを特徴とする。

【0031】積層電極体の中でも巻回電極体では、その形成途中において巻かれつつある巻回電極体が回転して動的な状態にあるため、セパレータの巻きずれが生じやすい。また、巻回電極体の形成中に、セパレータの巻きずれがたとえわずかでも一度生じれば、巻回を続けるにしたがってその巻きずれが螺旋的に大きくなっていくこともある。巻回途中に、こうしたセパレータの巻きずれを修復することは難しい上に、その巻きずれの拡大を防ごうとして、巻かれつつあるセパレータを巻きずれ方向と反対方向に無理にずらすと、セパレータだけでなく電極板にも異常な応力がかかってしまい、その結果として巻回電極体を品質良く形成することができなくなってしまうこともありうる。

【0032】本手段では、上述のようなセパレータの巻きずれが生じて、非突出部と突出部の根本部分との間には短絡防止層が介在するので、正負両極の間での短絡が確実に防止される。それゆえ、セパレータに巻きずれがあっても、良好な品質が保たれた巻回電極体を容易に得ることができる。

【0033】本手段においても、前述の第1手段で述べたように、外部に電力を供給する正負一對の電極端子を有することが望ましく、巻回軸芯（芯棒）の少なくとも一部を電極端子とすることができる。この場合、前記突出部をその電極端子に接続することができ、突出部は、内周面及び外周面のうち少なくとも内周面の根本部分に

配設された前記短絡防止層をもつことが好ましい。

【0034】この手段では、非突出部が接触する可能性のある突出部の両面のうち、少なくとも内周面の根本部分に短絡防止層が配設されている。それゆえ、突出部が求心方向に折り曲げられて電極端子と接続される場合に、非突出部が突出部の根本部分の内周面に接触しても、非突出部と突出部の根本部分との間には短絡防止層が介在するので、正負両極の間での短絡は防止される。また、非突出部のバリ等により突出部の外周面にも非突出部が接触する恐れがある場合には、突出部の両面の根本部分に短絡防止層が配設されていれば、同様にして正負両極の間での短絡は防止される。こうして、セパレータに巻回軸長方向の巻ずれが生じた場合などにも、正負両極の間での短絡が起こることがない。

【0035】したがって本手段によれば、電池内部での正負両極の間での短絡は確実に防止されるので、製品の歩留まり率がより高い巻回電極電池を提供することができるという効果がある。

【0036】（第3手段）本発明の第3手段は、請求項3記載の積層型電池である。

【0037】すなわち、本手段は、前述の第1手段及び第2手段のいずれかの手段において、前記短絡防止層は、絶縁体よりなることを特徴とする。すなわち、前記短絡防止層は、突出部の根本部分の表面に形成された絶縁層である。この絶縁層は、極の突出部の根本部分の表面に、電解液に不溶性の樹脂をホットメルト法や溶剤キャスト法で塗布したり、絶縁性材料からなるテープを貼付したり、電絶縁性の酸化被膜を形成したりすることにより形成することができる。絶縁層によって短絡防止層が形成されているので、短絡の防止はより確実に行われる。

【0038】したがって本手段によれば、前述の第1手段及び第2手段の効果をより強化することができるという効果がある。

【0039】（第4手段）本発明の第4手段は、請求項4記載の積層型電池である。

【0040】本手段は、前述の第1手段乃至第3手段のいずれかの手段において、前記短絡防止層は、前記突出部の前記根本部分にまで突出した前記セパレータの端部で形成されていることを特徴とする。それゆえ、前述の第1手段乃至第3手段のいずれかの手段に比べて積層電極体の構成要素が増えることがないので、電池内での正負両極間の短絡を防止しながら、より安価に積層型電池を製造することができる。このことは、特に巻回電極電池において有効に働く。すなわち、巻回電極体の構成要素が増えることがないので、電池内での正負両極間の短絡を防止しながら、より安価に巻回電極電池を製造することができる。

【0041】したがって本手段によれば、前述の第1手段乃至第3手段の効果に加えて、比較的安価に巻回電極

9

電池を製造することも可能になるという効果がある。

【0042】（第5手段）本発明の第5手段は、請求項5記載の積層型電池である。

【0043】本手段では、前述の第4手段の手段において、他方の電極板が前記一方の電極板の突出していない端部の側端に対して突出した突出部を有しており、前記セパレータは、前記一方の電極板の両側及び該一方の電極板の前記非突出部を覆う形状を有しており、前記セパレータの前記非突出端部を覆う部分は、該非突出部と該非突出部に隣接する前記他方の電極板の前記突出部の根本部分との間を隔離していることを特徴とする。

【0044】本手段では、セパレータが一方の電極板の突出部の根本部分にまで突出しているばかりではなく、セパレータは該一方の電極板の両側及び非突出部を覆う形状を有している。それゆえ、セパレータが一方の極の両面を覆っている構成であるため、2枚のセパレータを正負両極間に配設する代わりにセパレータに両側を覆われた一方の電極板と他方の電極板とを積層するだけで良いので、その積層工程が簡素化される。このことは、特に巻回電極電池において有効に働く。即ち、電極板の巻回工程ではセパレータに両側を覆われた一方の電極板と他方の電極板とを巻回するだけで良いので、その巻回工程が簡素化される。

【0045】また、上記の手段によれば、セパレータの端部が一方の電極板の突出部の根本部分まで突出して短絡防止層を形成する構成に加えて、該セパレータは一方の電極板の非突出部を覆うようにされており、該セパレータの該非突出部を覆う部分は、該非突出部と該非突出部に隣接する他方の電極板の突出部の根本部分との間を隔離する構成であるため、一方の電極板の非突出部と他方の電極板の突出部の根本部分との間での絶縁がより確実に取られることになる。このことも、特に巻回電極電池において有効に働く。

【0046】したがって本手段によれば、前述の効果に加えて、積層工程の工数低減、確実な絶縁性の確保が得られるという効果がある。

【0047】（第6手段）本発明の第6手段は、請求項6記載の積層型電池である。

【0048】すなわち、本手段は、前述の第1手段乃至第5手段のいずれかの手段において、セパレータが、正極板及び負極板のうち突出部を有する方の電極板の表面上に一体的に形成された多孔質被膜であることを特徴とする。この多孔質被膜は、電解質（電解質イオン）を通過させる大きさの孔（ポア）を有する被膜である。

【0049】本手段では、多孔質被膜がセパレータの役割を果たすことができる。ここで、通常のフィルムセパレータを作製して積層電極体を形成するよりも、電極板の表面上に一体的に多孔質被膜からなるセパレータを形成する方が安価である。そればかりではなく、電極板の積層工程において、二枚のフィルムセパレータを正極板

(6)

10

と負極板との間に介装する必要がなくなるので、その積層工程がより簡素化され積層工程の工数が低減される。また、正極板及び負極板のみを整合性良く組み合わせればよいと、セパレータの積層ズレによる歩留まり率の低下を防ぐことができる。それゆえ、積層型電池を優れた生産性で製造することが可能になる。

【0050】このことは、特に巻回電極電池において有効に働く。すなわち、通常のフィルムセパレータを作製して巻回電極体を組み立てるよりも、電極板の表面に一体的に多孔質被膜からなるセパレータを形成する方が安価である。そればかりではなく、巻回電極体の巻回工程において、二枚のフィルムセパレータを正極板と負極板との間に巻き込む必要がなくなるので、巻回工程がより簡素化され巻回工程の工数が低減される。また、セパレータの巻きズレによる歩留まり率の低下を防ぐことができる。その結果、巻回電極電池を優れた生産性で製造することが可能になる。

【0051】したがって本手段によれば、前述の第1手段乃至第5手段の効果に加えて、よりいっそう安価に積層型電池を製造することができるようになるという効果がある。

【0052】なお、本手段は、正極板及び負極板の両極板が前記突出部を有する場合には、両極板の表面上に前記多孔質被膜をそれぞれ形成してもよいし、一方の電極板の表面上にのみ前記多孔質被膜を形成してもよい。

【0053】ところで、本手段における多孔質被膜は、150℃以上の融点を有する結晶性熱可塑性高分子と、150℃以上のガラス転移温度を有する非結晶性熱可塑性高分子との少なくとも一方の熱可塑性高分子から形成することが好ましい。このように融点又はガラス転移温度が150℃以上の熱可塑性高分子からなる多孔質被膜は、高温、特に150℃以上の温度において、熱収縮などの変形や熔融、酸化分解が起こりにくい。すなわち、本多孔質被膜は、高温に対して耐熱性に優れたものである。

【0054】また、この熱可塑性高分子は、高温における可塑性に優れるため、本セパレータは、高温、特に150以上の温度となったときにその空孔を容易に閉じることができる。そのため、電池が高温となったときのシャットダウン機能を効果的に働かせることができる。

【0055】従って、こうした多孔質被膜が一体的に形成された電極板を用いれば、電池内の温度が150℃を超える高温になっても短絡などが生じることがなく、電池の安全性をさらに向上させることができるという効果がある。

【0056】（第7手段）本発明の第7手段は、請求項7記載の積層型電池である。

【0057】すなわち、本手段は、前述の第6手段において、前記多孔質被膜が、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポ

11

リフェニレンエーテル（ポリフェニレンオキシド）、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエステル樹脂、ポリエチレンナフタレート、エチレン-シクロオレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体のうちの少なくとも一種を含むことを特徴とする。

【0058】これらの耐熱性高分子は、150℃以上の融点又はガラス転移温度を有する耐熱性高分子の中でも、特に融点又はガラス転移温度が高い高分子である。それゆえ、こうした多孔質被膜が一体的に形成された電極板を用いれば、電池内の温度が150℃を超える高温になっても短絡などが生じることがなく、電池の安全性をまた、比較的入手しやすく、安価な材料でもある。それゆえ、本手段では、耐熱性に極めて優れた多孔質被膜を容易にかつ安価に形成できるようになる。すなわち、こうした多孔質被膜が一体的に形成された電極板を容易にかつ安価に製造することができるようになる。

【0059】従って、本手段によれば、前述の第6手段の効果に加えて、電池の安全性が確実に得られるという効果がある。

【0060】（第8手段）本発明の第8手段は、請求項8に記載の積層型電池である。

【0061】すなわち、本手段は、前述の第7手段において、前記ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートの少なくとも一種であることを特徴とする。

【0062】本手段によれば、多孔質被膜に微細な孔（ポア）が均一に形成されるため、電解質が多孔質被膜を通過しやすくなって、多孔質被膜の抵抗が下がる。その結果、電池の高電流特性などが向上する。

【0063】（第9手段）本発明の第9手段は、請求項9に記載の積層型電池である。

【0064】すなわち、本手段は、前述の第6手段及び第8手段のいずれかの手段において、前記多孔質被膜が、その厚み方向に対し、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えることを特徴とする。この多孔質被膜では、中央部がスポンジ状となっているため、サイズの大きい空孔を有するとともに高い空孔率を有する。そのため、電解質が極めて移動しやすく、その通過性に極めて優れる。

【0065】一方、中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部は、負極板におけるデンドライトの析出を極めて効果的に抑制することができる。また、空孔の孔径が小さいため、高温となったときにその空孔を迅速にかつ十分に閉じることができる。それゆえ、電池が高温となったときのシャットダウン機能をさらに効果的に働かせることができる。さらに、この表面部は、密度が高く頑丈であるため、多孔質被膜の機械的強度を大

(7)

12

きなものとすることができる。

【0066】上記のように本多孔質被膜は、電解質の通過性に極めて優れるとともに、高温においてもシャットダウン機能を効果的に働かせることができる。それゆえ、こうした多孔質被膜が一体的に形成された電極板を用いれば、電池の負荷特性及び出力特性などの電池性能をさらに向上させることができる上、ショート及び異常発熱をさらに効果的に防止することができる。

【0067】したがって本手段によれば、前述の第6手段乃至第8手段の効果に加えて、電池性能をさらに優れたものとすることができる上、電池の安全性についてもさらに向上させることができるという効果がある。

【0068】（第10手段）本発明の第10手段は、請求項10記載の積層型電池である。

【0069】すなわち、本手段は、前述の第1手段乃至第9手段のいずれかの手段において、前記正極板及び前記負極板のうち少なくとも一方は、少なくとも活物質と結着剤とで構成され、該結着剤は、親水基を有する親水性高分子材料が該親水基と結合反応した架橋剤を介して互いに架橋されてなることを特徴とする。

【0070】本手段において活物質を結着する結着剤は、親水性高分子材料が架橋剤によって強固に架橋されてなるため、化学的に極めて安定で電解液に溶解したり反応したりすることがない。それゆえ、電極活物質はその結着剤により長期にわたって安定に結着され、その間においては良好な電池反応を確実に行うことができる。

【0071】従って、本手段によれば、前述の第1手段乃至第9手段の効果に加えて、優れた電池性能が長期にわたって得られるという効果がある。

【0072】本手段においては、電極活物質と、親水基を有する親水性高分子材料と、該親水基と加水分解反応を起こして結合可能な官能基を有する架橋剤と、溶媒とを混合して活物質含有合剤を調製し、その活物質含有合剤を用いて所定形状の前記電極板を成形することができる。

【0073】（第11手段）本発明の第11手段は、請求項11記載の積層型電池である。

【0074】すなわち、本手段は、シート状の電極本体と、該電極本体の側端より突出した突出部とを有するとともに、該電極本体の表面上に絶縁性の多孔質被膜を有し、かつ該突出部の少なくとも根本部分の表面上に該多孔質被膜と一体的に形成された短絡防止層を有する電極の製造方法であって、前記電極本体と前記突出部とからなる電極板を形成する電極板形成工程と、高分子材料をその良溶媒に溶解させて調製した高分子合剤を、該電極板の前記突出部の根本部分を含む表面に層状に粘着させて、その表面上に高分子合剤層を形成する高分子合剤層形成工程と、前記高分子合剤層を前記高分子材料に対して難溶性の液に曝すことにより高分子材料を析出させる高分子析出工程と、高分子材料を析出させた前記高分子

合剤層を乾燥させて、前記短絡防止層と多孔質被膜とを得る乾燥工程と、からなることを特徴とする。

【0075】高分子合剤層形成工程においては、前記電極板の表面上に、高分子材料が微細に分散した層が形成される。続く高分子析出工程においては、高分子合剤層中の高分子材料の良溶媒と貧溶媒とが置換するため、高分子合剤層における高分子材料の溶解性が低くなり、高分子材料が析出する。次いで、乾燥工程において、高分子合剤層中に含まれる溶媒が蒸発して短絡防止層とセパレータとして機能する多孔質被膜とが得られる。

【0076】電極板形成工程においては、電極本体に加え、その突出部を追加して形成するだけでよい。公知の電極板の形成方法により、その電極板の形成手段を複雑化させることなく電極本体と突出部とを一体的に有する電極板を容易にかつ安価に形成することができる。また、高分子合剤層形成工程、高分子析出工程及び乾燥工程のいずれの工程についても、簡便な装置（設備）を用いて極めて容易に作業を進めることができる。それゆえ、これら各工程についても容易にかつ安価に行うことができる。

【0077】本手段によれば、前述の第6手段乃至第10手段のいずれかの手段に用いられ、前記短絡防止層と前記多孔質被膜とを備えた前記電極を容易にかつ安価に形成することができるという効果がある。それゆえ、前述の第6手段乃至第10手段のいずれかの手段の積層型電池を製造する際に、本手段で製造された電極を用いれば、その積層型電池を安価に製造することができるようになる。

【0078】なお、短絡防止層と多孔質被膜との材質を変えたい場合には、短絡防止層と多孔質被膜とを別々に形成してもよいが、それらの材質を同じにする場合には、それらを同時に形成することが好ましい。短絡防止層と多孔質被膜とを同時に形成すれば、短絡防止層と多孔質被膜とを備える電極の形成工程を短縮することができる。その結果、電極をさらに安価に形成することができるようになる。

【0079】本手段での高分子合剤層形成工程、高分子析出工程及び乾燥工程の各工程については、以下のよう

にそれぞれ行うことができる。
[高分子合剤層形成工程] 上記高分子材料として、150℃以上の融点を有する結晶性熱可塑性高分子と、150℃以上のガラス転移温度を有する非結晶性熱可塑性高分子との少なくとも一方の熱可塑性高分子を用いることができる。また、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル（ポリフェニレンオキシド）、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエステル樹脂、ポリエチレンナフタレート、

エチレン-シクロオレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体のうちの少なくとも一種を用いることができる。また、ポリエステル樹脂を用いる場合には、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートの少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0080】また、前記高分子合剤層形成工程で用いる高分子材料の良溶媒については、特に限定されるものではなく、使用する高分子材料に応じて適宜選択することができる。ただし、上記に挙げた高分子材料を含めた多くの高分子材料では、良溶媒として有機溶媒を用いることができる。

【0081】本手段においては、良溶媒として特に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグリム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンを用いることができる。ここに列挙される良溶媒は、高分子材料を溶解させやすく、特に上記に列挙した高分子材料を良好に溶解させることができる。それゆえ、高分子合剤の調製が容易になる。

【0082】さらに、膜厚が均一な多孔質被膜を得るために、高分子合剤に界面活性剤、消泡剤及び表面調製剤などを添加してもよい。こうした添加物としては、電池の中で反応性が低く、少量の添加量でも効果のあるフッ素系又はシリコン系の化合物が好ましい。さらに、多孔質被膜のポアの形状、大きさ及び分布を適切にするため、高分子溶媒に水、アルコール、グリコール、ケトン、及びドデカン等のアルカン類などを添加してもよい。

【0083】一方、良溶媒の濃度及び温度などの条件については、高分子材料を良好に分散できるようにそれらの条件を適切に選択することが好ましい。

【0084】また、高分子合剤は、液状であってもよいし、ペースト状であってもよい。また、その高分子合剤を電極板の表面に層状に粘着させる方法も、高分子合剤の状態に応じて適宜選択することができる。

【0085】高分子合剤がペースト状のものであれば、ブレードコーター、ロールコーター、ナイフコーター、ダイコーター、コンマコート、リバースロールコート及びグラビアコートなどの塗布方法により塗布して、高分子合剤を電極板の表面上に層状に粘着させることができる。これらの塗布方法では、高分子溶液が電極板のポア内の空気と置換しないようにするため、高分子溶液は粘度の高い溶液であることが好ましい。例えば高分子材料としてポリエーテルイミドを用いるときには、その溶解量を高分子溶液全体に対して10～30重量%（固形分濃度）とすれば、粘度の高い高分子溶液が得られる。また、増粘剤などを添加することにより、高分子溶液の粘

度を増加させてもよい。

【0086】高分子合剤が液状のものであれば、高分子合剤を電極板の表面上に噴霧したり、あるいは電極板を高分子合剤に浸漬して粘着させることができる。後者の粘着方法では、電極板が高分子溶液から引き上げられたときの液切れを良くするために、粘度の低い高分子溶液を用いることが好ましい。例えば高分子材料としてポリエーテルイミドを用いるときには、その溶解量を高分子溶液全体に対して10重量%以下とすれば、粘度の低い高分子溶液が得られる。

【0087】他方、高分子合剤がフィルム状に成形された高分子フィルムを、電極板の表面上に粘着させてもよい（転写）。

【0088】なお、高分子合剤層の層の厚さは、20～100 μ mの範囲が好ましい。また、必要に応じて、カレンダーロールなどの方法により、高分子合剤層の密度を所定密度に高めてもよい。

〔高分子析出工程〕本工程では、高分子溶液が塗布された電極板を高分子材料に対して貧溶媒（難溶性の液）に浸漬したり、あるいはこの液を気相としたガスに暴露したりすることにより、高分子材料に対して難溶性の液に曝すことができる。例えば高分子合剤として液状の用いた場合には、高分子材料に対して貧溶媒に曝された高分子合剤はゲル化し、高分子材料が析出する。

【0089】本工程においては、高分子材料の貧溶媒については特に限定されるものではなく、使用する高分子材料及びその良溶媒に応じて適宜選択することができる。ただし、上記に挙げた高分子材料を含めた多くの高分子材料では、良溶媒として有機溶媒を用いることが好ましいため、貧溶媒としては水、アルコール、ケトン及びドデカン等のアルカン類を用いることが好ましい。

【0090】また、本手段においては、貧溶媒として、上記に挙げた水、アルコール、ケトンの他に、スルホラン、 γ -ブチラクトン、ホルムアミド、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリクレジルホスフェート及びトリフェニルホスフェートを用いることができる。ここに列挙される貧溶媒は200 $^{\circ}$ C以上の沸点を有し、上記に列挙した良溶媒よりも高い沸点を有する。それゆえ、乾燥工程において高分子材料の相分離を容易になすことができる。

【0091】一方、貧溶媒の濃度及び温度などの条件については、良溶媒と置換しやすく、かつ高分子材料を良好に析出させることができるように、それらの条件を適切に選択することが好ましい。

〔乾燥工程〕本工程では、恒温槽、熱風乾燥機及び真空乾燥機などを用いて高分子溶液の溶媒成分を除去することができる。高分子溶液の溶媒成分が除去されると、析出した高分子材料が多孔質被膜となる。

【0092】ところで、前記高分子析出工程において、貧溶媒の材料、濃度及び温度などの条件を適切に選択す

れば、高分子合剤層の厚み方向に対する表面部において、良溶媒と貧溶媒とを急速に置換させることができる。このように良溶媒と貧溶媒とを急速に置換させると、高分子材料がポリマー凝集を起こし、その高分子材料が厚み方向に対する中央部よりも微細に析出する。一方、その中央部においては、良溶媒と貧溶媒との置換は表面部に比べれば遅いものの比較的速くかつ均質に進むため、フィブリルが比較的細く形成され、かつその間隙（後に空孔となる）が揃った大きさで均一に形成される。こうして、高分子合剤層の厚み方向に対する中央部と表面部とで高分子材料の析出形態の異なった層が得られる。

【0093】次いで、乾燥工程において高分子合剤層を乾燥すれば、中央部においては、フィブリルの間隙中の溶媒が除去されて、空孔が揃った大きさで均一に形成され、スポンジ状の構造体を得られる。一方、表面部においては、微細に析出したポリマー凝集体の間隙中の溶媒が除去されて、中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する構造体を得られる。

20 【0094】こうして、被膜の厚み方向に対して、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備える多孔質被膜を電極板の表面上に得ることができる。

【0095】従って、本手段によれば、前述の第6手段乃至第10手段のいずれかの手段に用いられ、かつ前記多孔質被膜を備えた前記電極を容易にかつ安価に形成することができる効果がある。

【0096】（第12手段）本発明の第12手段は、請求項12記載の電極の製造方法である。

30 【0097】すなわち、本手段は、前述の第11手段の電極板形成工程において、電極活物質と、親水基を有する親水性高分子材料と、該親水基と結合反応を起こして結合可能な架橋剤と、水性溶媒とを混合することにより、該親水基と結合反応した架橋剤により該親水性高分子材料を架橋して架橋高分子体を形成するとともに、該架橋高分子体を該電極活物質に対して分散させた活物質含有合剤を調製した後、該活物質含有合剤を用いて該電極活物質を該架橋高分子体により結着させて前記電極板を形成することを特徴とする。

40 【0098】本手段では、電極活物質と親水性高分子材料と架橋剤と水性溶媒とを、高温条件などの所定条件で混合したとき、親水性高分子材料が、該親水基と結合反応した架橋剤を介して架橋され、架橋高分子体が形成される。この架橋高分子体が電極活物質を結着する。それゆえ、親水基を有する親水性高分子材料と、該親水基と加水分解反応を起こして結合可能な官能基を有する架橋剤とが電極活物質層の結着剤となる。水性溶媒としては、水又は水溶液、アルコールなどを用いることができる。

50 【0099】本手段では、親水性高分子材料を水性溶媒

中に容易に分散させることができる。それゆえ、本手段においては、水性溶媒を用いて、電極活物質に対して親水性高分子材料の分散性に優れた活物質含有合剤を容易に調製することができる。この活物質含有合剤を用いて電極板を形成すれば、電極活物質に対して親水性高分子材料がよく分散して存在しているため、電極活物質どうしの結着性が優れたものとなる。すなわち、電極活物質どうしが親水性高分子材料により安定に結着されるため、その電極板は良好な電池反応を確実に行うことができる。

【0100】また、水性溶媒は、有機溶媒に比べれば不燃性でかつ揮発性も低いため、安全性の極めて高い溶媒である。また、人体に対する安全性も高く、取り扱いが容易である。それゆえ、電極板形成工程を簡便な装置を用いて容易に行うことができるようになる。さらに、有機溶媒の溶媒回収処理施設に比べて、簡便な溶媒回収処理施設で済むようになる。その結果、電極板形成工程にかかるコストを低く抑えることができるようになる。

【0101】ところで、水性溶媒を用いて活物質含有合剤を調製する方法としては、特開平4-342966号公報で開示されているように、ゴム系ラテックスとセルロース等の水溶性高分子材料を組み合わせる方法が知られている。

【0102】しかしながら、この従来の活物質含有合剤では、活物質含有合剤の集電板に対する濡れ性が十分に高いものではなかった。それゆえ、集電板に塗り付けた活物質含有合剤が球状に凝集してしまう（だまになってしまう）など、集電板の表面上に均一な厚さの活物質合剤層を形成することが困難であった。また、この活物質含有合剤よりなる電極活物質層と集電板との接着性も十分に高いものであるとは言えず、電池を多数回繰り返し使用するに伴って電極活物質層が集電板から剥離して、サイクル特性が低下するなど電池性能が低下してしまう問題もあった。

【0103】本手段では、架橋剤の官能基により活物質含有結合剤の表面張力が低下する理由により、活物質含有合剤の集電板に対する濡れ性が上記従来の活物質含有合剤より高いものとなる。それゆえ、活物質含有合剤を集電板の表面上に塗布しやすくなり、均一な厚さの活物質合剤層を形成することが容易となる。

【0104】また、架橋高分子体は、電極活物質に対してだけでなく、集電板に対しても結着性に優れるため、電極活物質どうしだけでなく、電極活物質と集電板とを良好に結着することができる。それゆえ、電極活物質層と集電板との接着性も向上させることができる。その結果、電極活物質層が集電板から剥離しにくくなるため、電池のサイクル特性を向上させることができるなど、電池の多数回繰り返し使用する際の電池性能の低下を容易に防止することができる。

【0105】他方、前述の第1手段においては、電極

板形成工程で形成された電極板の表面に多孔質被膜を一体的に形成する際に、高分子合剤層形成工程においては、その電極板が高分子材料の良溶媒に曝され、続く高分子析出工程においては、高分子合剤層が高分子材料の貧溶媒に曝される。特に、良溶媒として有機溶媒が用いられ、かつ貧溶媒として水、アルコール、ケトン及びドデカン等のアルカン類が用いられる場合には、高分子合剤層は、油性と水性との性質の大きく異なる溶媒に曝される。それゆえ、電極板形成工程においては、これら高分子材料の良溶媒及び貧溶媒に対して非溶解性の電極板を形成する必要がある。

【0106】親水性高分子材料がその親水基と反応した架橋剤を介して互いに架橋されて形成された架橋高分子体は、架橋が強固になされているため、高分子材料の良溶媒及び貧溶媒のいずれにも溶けにくいものであり、特に有機溶媒や、水、アルコール、ケトン等に対して非溶解性である。それゆえ、本手段では、電極板形成工程において、耐有機溶剤性と耐水性とを併せ持つ電極板を形成することができる。

【0107】従って本手段によれば、前述の第1手段の効果に加え、さらに良好な電池反応を確実に行うことができる電極を安価に製造することができるようになる上、高分子塗布工程、高分子析出工程に用いる溶液の選択範囲が広くなり、多孔質被膜の膜質制御が容易になるという効果がある。

【0108】なお、本手段では、使用する架橋剤に応じて、活物質含有合剤にpH調製剤などを添加することにより、架橋剤が活物質合剤に溶解しやすくなるようにしてもよい。

【0109】また、活物質含有合剤における架橋剤の含有量としては、親水性高分子材料を良好に架橋できるように、親水性高分子材料の含有量に応じて適切に選択することが好ましい。また、架橋剤の含有量が電極活物質の含有量に対して多すぎると、電極活物質の表面を被覆して、その電極活物質の電池反応性を低下させてしまい、その結果として、電極の性能を低下させてしまう。それゆえ、架橋剤の含有量は、親水性高分子材料の含有量の他、電極活物質の含有量に応じて適切に選択することが好ましく、さらには、電極活物質の粒子形状や比表面積などに応じて適切に選択することが好ましい。

【0110】本手段では、次に挙げる2つの手順のうちいずれかの手順により活物質含有合剤を調製することが好ましい。

【0111】①水性溶媒に架橋剤を所定の濃度で溶解した後、所定量の電極活物質を加えてよく攪拌する。続いて、この溶液に所定量の親水性高分子材料を加えて、よく混練してペースト状の活物質含有合剤を得ることができる。

【0112】②水性溶媒に所定量の電極活物質を加えてよく攪拌する。続いて、この溶液に所定量の親水性高分子

子材料を加えてよく混練し、ペースト状の活物質含有合剤を得る。最後に、この活物質含有合剤に架橋剤を混ぜ合わせる。ここで架橋剤を混ぜ合わせる際、架橋剤が固体状（粉末状）のものであれば、架橋剤を一旦水性溶媒に溶解して、活物質含有合剤に混ぜ合わせることが好ましい。一方、架橋剤が液状のものであれば、活物質含有合剤の粘度の大幅な変化を防止するため、架橋剤を原液のままで混ぜ合わせることが好ましい。

【0113】（第13手段）本発明の第13手段は、請求項13記載の電極の製造方法である。

【0114】すなわち、本手段は、前述の第12手段の電極板形成工程において、前記親水基が水酸基であることを特徴とする。水酸基を介して架橋された親水性高分子材料は、他の親水基に比べて極性が強いいため極めて強固な架橋構造を形成することができる。それゆえ、本手段では、良溶媒及び貧溶媒に対する結着剤の非溶解性をさらに向上させることができ、耐有機溶剤性と耐水性とを併せ持つ電極板を形成することができる。

【0115】従って、本手段によれば、前述の第12手段の効果に加え、高分子塗布工程に用いる良溶媒と、高分子析出工程に用いる貧溶媒との両方の溶媒の選択範囲がさらに広くなり、短絡防止層と多孔質被膜との膜質制御がいっそう容易になるという効果がある。

【0116】なお、本手段においては、架橋剤には、水酸基と結合反応を起こして結合可能な官能基を有するものを用いる。

【0117】（第14手段）本発明の第14手段は、請求項14記載の電極の製造方法である。

【0118】すなわち、本手段は、前述の第13手段において、前記親水性高分子材料が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイドのうちの少なくとも一種であることを特徴とする。

【0119】これらの親水性高分子材料は、いずれも水酸基を有する上、比較的入手しやすく、安価な材料でもある。それゆえ、本手段では、良溶媒及び貧溶媒に対して非溶解性に優れた電極板を容易にかつ安価に形成できるようにする。

【0120】また、これらの親水性高分子材料はいずれも耐有機溶剤性に特に優れ、有機溶剤に対する電極板の非溶解性を極めて優れたものとすることができる。それゆえ、高分子合剤層形成工程において、良溶媒として有機溶媒を用いた場合に、その良溶媒に対する非溶解性を極めて優れたものとすることができる。

【0121】従って本手段によれば、前述の第13手段の効果に加え、高分子塗布工程に用いる良溶媒の選択範囲がさらに広くなり、短絡防止層と多孔質被膜との膜質制御がいっそう容易になるとともに、短絡防止層と多孔質被膜とを備えた電極を容易にかつ安価に製造すること

ができるようになるという効果がある。

【0122】なお、本手段では、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイドは、ナトリウム塩などの塩の形態で用いてもよい。

【0123】（第15手段）本発明の第15手段は、請求項15記載の電極の製造方法である。

【0124】すなわち、本手段は、前述の第12手段乃至第14手段のいずれかの手段において、前記架橋剤が親水基を有することを特徴とする。本手段で用いる架橋剤は親水性を有するため、水性溶媒に良く溶かすことができる。それゆえ、活物質含有合剤中に良く分散して、前記親水性高分子材料を効果的に架橋することができる。

【0125】特に本手段では、架橋剤として、ビニル系、グリシドキシ系、アミノ系、ジアミド系及びウレイド系の官能基を有するものを用いることが好ましい。これらの架橋剤は、水又はpH7の水溶液に対して高い親和性を有する。それゆえ、水又はpH7の水溶液に容易に溶解させることができるため、活物質含有合剤にpH調整剤などを添加する必要がなくなる。その結果、活物質含有合剤の調製にかかるコストを低く抑えることができるようになる。

【0126】また、上記に列挙した官能基の中でも、アミノ系及びジアミド系の官能基がより好ましい官能基である。これらの官能基はいずれも耐還元性に優れるため、電極が強い還元電位で使用されても、親水性高分子材料の架橋が維持される。それゆえ、電極における電極活物質及び集電板の結着性が低下することが防止される。

【0127】（第16手段）本発明の第16手段は、請求項16記載の電極の製造方法である。

【0128】すなわち、本手段は、前述の第12手段乃至第15手段のいずれかの手段において、前記架橋剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、尿素ホルマリン樹脂、メチロールメラミン樹脂、グリオキサール、タンニン酸のうちの少なくとも一種であることを特徴とする。

【0129】これらの架橋剤は、親水性高分子材料の水酸基に対して反応性に優れた官能基を有するため、親水性高分子材料を効果的に架橋させることができる。それゆえ、親水性高分子材料をさらに容易にかつ確実に架橋することができるようになる。すなわち、前述の第14手段に対して、親水性高分子材料の架橋密度がさらに向上して、親水性高分子材料の架橋をいっそう強固なものとすることができる。その結果、良溶媒及び貧溶媒に対する電極板の非溶解性をさらに向上させることができるようになる。

【0130】また、これらの架橋剤は、比較的入手しやすく、安価な材料でもある。それゆえ、良溶媒及び貧溶

媒に対して非溶解性に優れた電極板を容易にかつ安価に形成できるようになる。

【0131】従って本手段によれば、前述の第12手段乃至第14手段の効果に加え、高分子塗布工程に用いる良溶媒と、高分子析出工程に用いる貧溶媒との両方の溶媒の選択範囲がさらに広くなり、短絡防止層と多孔質被膜との膜質制御がいっそう容易になるとともに、短絡防止層と多孔質被膜とを備えた電極を容易にかつ安価に製造することができるようになるという効果がある。

【0132】ところで、本手段では、上記に列挙した架橋剤の中でもシランカップリング剤を用いることが好ましい。シランカップリング剤はアルコキシ基を有し、このアルコキシ基が活物質含有合剤中で加水分解することにより、シラノール基を生成する。このシラノール基は、水酸基と結合反応しやすいため、水酸基を有する親水性高分子を効果的に架橋することができる。それゆえ、水酸基を有する親水性高分子材料の架橋を極めて強固なものとすることができる。また、シラノール基は、活物質含有合剤の濡れ性を向上させることができる。それゆえ、活物質含有合剤を集電板の表面上に塗布しやすくなり、均一な厚さの活物質合剤層を形成することが容易となる。

【0133】また、シランカップリング剤の中でも、ビニル系、グリシドキシ系、アミノ系、ジアミド系及びウレイド系の官能基をもつものが好ましく、さらにはアミノ系及びジアミド系の官能基をもつものがより好ましい。こうしたシランカップリング剤として例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを挙げることができる。こうしたシランカップリング剤は、活物質含有合剤中に分散しやすく、前記親水性高分子材料を効果的に架橋することができる。

【0134】なお、活物質含有合剤におけるシランカップリング剤の含有量としては、前述の第11手段で述べた架橋剤の含有量の限定理由と同じ理由により、親水性高分子材料及び電極活物質の使用量、並びに電極活物質の粒子形状及び比表面積などに応じて適切に選択することが好ましい。特に、活物質含有合剤全体を100重量%とすると、シランカップリング剤の含有量を4重量%以下にすることが好ましい。シランカップリング剤の含有量が4重量%を超えると、電極活物質の表面を被覆しすぎて、その電極活物質の電池反応性を低下させてしまう。

【0135】(第17手段)本発明の第17手段は、請求項17記載の電極の製造方法である。

【0136】すなわち、本手段は、前述の第12手段乃至第16手段のいずれかの手段において、前記活物質含有合剤に含まれる前記架橋剤が、前記親水性高分子材料に含まれる前記親水基と結合反応する官能基を、該親水基の数と同数以上有することを特徴とする。

【0137】本手段では、架橋剤は親水性高分子材料に

含まれる親水基を全て又はほとんど全て架橋反応させることができる。すなわち、前述の第12乃至第16手段に対して、親水性高分子材料の架橋密度がさらに向上して、親水性高分子材料の架橋をいっそう強固なものとすることができる。その結果、良溶媒及び貧溶媒に対する電極板の非溶解性をさらに向上させることができるようになる。

【0138】したがって本手段によれば、前述の第12手段乃至第16手段の効果に加え、高分子塗布工程に用いる良溶媒と、高分子析出工程に用いる貧溶媒との両方の溶媒の選択範囲がさらに広くなり、短絡防止層と多孔質被膜との膜質制御がいっそう容易になるといふ効果がある。

【0139】例えば、カルボキシルメチルセルロース： $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa$ にシランカップリング剤： $H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ を添加する場合であれば、カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩の分子量が242、水に溶解した状態での水酸基の数は3であり、一方シランカップリング剤の分子量が221、加水分解基の数が3であることから、シランカップリング剤の添加量としてはカルボキシルメチルセルロースの重量の $(221/3)/(242/3)=0.91$ 倍以上にすることが望ましい。

【0140】(第18手段)本発明の第18手段は、請求項18記載の電極の製造方法である。

【0141】すなわち、本手段は、前述の第11乃至第17手段において、前記高分子合剤が、前記高分子材料と塩とが互いに分散されてなることを特徴とする。

【0142】本手段では、高分子析出工程において、塩が貧溶媒中に抽出されて、多孔質被膜に電解質が通過できる孔が形成されやすくなる。その結果、電解質の通過性に優れた多孔質被膜を電極板の表面上に容易に形成することができるようになる。また、塩の添加量を選択するだけで、多孔質被膜の孔径を容易に制御することができるようになる。

【0143】したがって本手段によれば、前述の第11乃至第17手段の効果に加え、電解質の通過性に優れた多孔質被膜を備える前記電極を容易に形成することができるという効果がある。本手段で製造された電極を積層型電池に用いれば、高い出力特性を得ることが容易となり、優れた電池性能を得ることが容易となる。

【0144】(第19手段)本発明の第19手段は、請求項19記載の電極の製造方法である。

【0145】すなわち、本手段は、前述の第18手段において、前記塩が、塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、6フッ化ヒ酸リチウムの少なくとも一種であることを特徴とする。これらのリチウム塩は、貧溶媒への溶解性に優れるため、塩が貧溶媒中に抽出されやすくなり、多孔質被膜に

電解質が通過できる孔がさらに形成されやすくなる。また、これらのリチウム塩は、比較的入手しやすく、安価な材料でもある。それゆえ、電解質の通過性に優れた多孔質被膜を容易にかつ安価に形成できるようになる。

【0146】従って本手段によれば、前述の第18手段の効果に加え、電解質の通過性に優れた多孔質被膜を備える前記電極を安価に形成することができるという効果がある。

【0147】ところで、本手段で製造された電極をリチウム二次電池に用いたとき、多孔質被膜中にこれらのリチウム塩が残っていたとしても、その残存リチウム塩と電解液に含まれるリチウム塩とが反応することなどを防ぐことができる。また、多孔質被膜中に含まれるこれらの塩が仮に電解液中に溶け出したとしても、電極反応に与える影響はなく、優れた電池性能が維持される。

【0148】(第20手段) 本発明の第20手段は、請求項20記載の電極の製造方法である。

【0149】すなわち、本手段は、前述の第18手段及び第19手段のいずれかの手段において、前記高分子合剤は、前記高分子材料を100重量部とすると、前記塩を5重量部以上含有することを特徴とする。高分子合剤に含まれるリチウム塩の濃度が5重量部を下回ると、多孔質被膜に形成される孔の径が小さくなり過ぎて電解質の優れた通過性を得ることが難しくなる。その結果、積層型電池において、高い出力特性を得ることが難しくなるなど、優れた電池性能を得ることが難しくなってしまう。本手段では、リチウム塩の濃度を5重量部以上に制御するため、多孔質被膜に形成される孔を、電解質を通過させるのに十分な大きさの径で形成することが容易になる。それゆえ、電解質の優れた通過性をもつ多孔質被膜を形成することが容易となる。

【0150】したがって本手段によれば、前述の第18手段及び第19手段の効果に加え、電解質の優れた通過性をもつ電極を容易に製造することができるという効果がある。

【0151】一方、高分子合剤に含まれるリチウム塩の濃度は、前記高分子材料を100重量部とすると、前記塩を20重量部以下とすることがさらに望ましい。リチウム塩の濃度が20重量部を上回ると、多孔質被膜の孔が大きくなり過ぎて、多孔質被膜のシャットダウン機能などの性能を優れたものとするのが難しくなってしまう。この手段では、リチウム塩の濃度を20重量部以下に制御するため、多孔質被膜に形成される孔を、シャットダウン機能を働かせるのに十分な大きさの径で形成することが容易になる。それゆえ、シャットダウン機能などの性能に優れた多孔質被膜を形成することが容易となる。

【0152】したがって、この手段によれば、前述の第18手段及び第19手段の効果に加え、シャットダウン機能などの性能に優れた多孔質被膜をもつ電極を容易に

製造することができるという効果がある。

【0153】

【発明の実施の形態】本発明の巻回電極電池の実施の形態については、当業者に実施可能な理解が得られるよう、以下の実施例で明確かつ十分に説明する。

【0154】

【実施例1】(実施例1の構成) 本発明の実施例1としての巻回電極電池は、図1に示すように、大きく分けて両端に正電極端子13及び負電極端子14をもつ芯棒1と、正極板21、負極板22及び二枚のセパレータ23からなる巻回電極体2と、ケース3とから構成されている。

【0155】芯棒1は、巻回電極体2の巻回軸芯であり、巻回軸長方向の両端に互いに背向してケース3から突出して外部に電力を供給する正負一對の正電極端子13及び負電極端子14を有する。すなわち芯棒1は、正電極端子13と、負電極端子14と、両電極端子13、14の間に介在し両電極端子13、14を絶縁して連結する絶縁性の連結ピン15とから構成されている。

【0156】正電極端子13は、有底略中空円筒状の金属部材であり、中間部に形成されケース3の内側に位置するフランジ11と、外周面に雄ねじが形成された有底の先端部とを有する。負電極端子14は、正電極端子13と同様の構成の部材である。連結ピン15は、合成樹脂製の略円筒状部材であり、中間部に正電極端子13と負電極端子14とを分離する大径部を有し、両電極端子13、14に嵌合して両者13、14を連結する。

【0157】巻回電極体2は、帯状の正極板21及び負極板22と、両極21、22の間にそれぞれ介在し両極21、22とともに巻かれている二枚の帯状のセパレータ23とからなる。すなわち巻回電極体2は、正極板21及び負極板22と二枚のセパレータ23とが、芯棒1を軸としてその周りに巻回されて構成されている。

【0158】正極板21は、突出部213を形成する帯状のアルミニウム箔からなる集電板211と、集電板211の両面の矩形の領域に塗布されたリチウムマンガン酸化物等の正極活物質層212とからなる。同様に負極板22は、突出部223を形成する帯状の銅箔からなる集電板221と、集電板221の両面の矩形の領域に塗布されたカーボン等の負極活物質層222とからなる。二枚のセパレータ23は、平面形が帯状に形成されたポリエチレン(ポリプロピレン等でも良い)から形成された薄いフィルム状の多孔性樹脂シートである。

【0159】正極板21の突出部213と負極板22の突出部223とは、巻回軸長方向に対して互いに反対側に突出して形成されている。ここで、両突出部213、223は、各集電板211、221のうち活物質212、222を塗布されていない金属箔部分を指しており、活物質212、222は、正極板21及び負極板22の集電板211、221のうち、それぞれセパレータ

25

23によって分離される矩形の領域にしか塗布されていない。

【0160】正負両極21、22の突出部213、223は、それぞれ、内周面及び外周面の根本部分に所定の幅で配設された短絡防止層である絶縁層216、226をもつ。絶縁層216、226は、電解液に対して不溶性の樹脂であるポリエチレンをホットメルト法で薄く塗布して形成されている。

【0161】それゆえ、図2に示すように、正負両極21、22の突出部213、223は、それぞれ他方の極の非突出部215、225との間にセパレータ23が挟まっている。すなわち、一方の極の突出部213、223と他方の極の非突出部215、225との間には、セパレータ23によって絶縁されているが、それだけではなく、絶縁層216、226によっても絶縁されている。

【0162】したがって、巻回工程において巻ずれが起こり、セパレータ23が一方の極の突出部213、223と他方の極の非突出部215、225との間から外れてしまった場合にも、絶縁層216、226の存在により両極21、22の間の短絡は防止される。すなわち、正極板21の突出部213は、その根本部分の表面に形成されている絶縁層216によって、負極板22の非突出部225と短絡することが確実に防止されている。同様に、負極板22の突出部223は、その根本部分の表面に形成されている絶縁層226によって、正極板21の非突出部215と短絡することが確実に防止されている。

【0163】本実施例の巻回電極電池は、図3に示すように、巻回電極体2の正極板21の突出部213に半径方向の全ての箇所て接続されているとともに正電極端子13に接続された二枚の集電体214（図1には一枚のみを表示）を有する。正極板21用の集電体214は、正極板21の突出部213を形成するアルミニウム箔と同系の材料であるアルミニウム板からなり、厚さ1mm程度の矩形のテープ状の導電部材である。集電体214は、ほぼ全体に渡って正極板21の突出部213の先端部に半径方向の全ての箇所て抵抗溶接されているとともに、求心方向の端部で正電極端子13にも抵抗溶接されている。

【0164】同様に、巻回電極体2の負極板22の突出部223には、二枚の集電体214（図1には一枚のみを表示）が、半径方向の全ての箇所て接続されているとともに、負極端子部14に接続されている。負極板22用の集電体224は、負極板22の突出部223を形成する銅箔と同系の材料である銅板からなり、厚さ1mm程度の矩形のテープ状の導電部材である。集電体224は、ほぼ全体にわたって負極板22の突出部223の先端部に半径方向の全ての箇所て抵抗溶接されているとともに、求心方向の端部で負極端子部14にも抵抗溶接されている。

26

【0165】なお、突出部213の各先端部と集電体214とを抵抗溶接する際には、扇状の集電体214を突出部213の各先端部に広く当接させて通電するか、もしくは幅のある櫛の歯状の電極集合体を突出部213の各部の間に挿入して通電する。この溶接方法は、負極板22の突出部223と集電体224（図1参照）との抵抗溶接をする際にも、同様に行われる。

【0166】ケース3は、再び図1に示すように、金属製の筒部31と、筒部31の両端の開口部を封止する二枚の円盤状の蓋部32とから構成されている。両蓋部32には中央部に貫通孔が形成されており、同貫通孔から正電極端子13及び負電極端子14の突部12がそれぞれ突出して、両突部12にそれぞれ平ワッシャ状のナット34が螺合して各電極端子13、14をそれぞれ各蓋部32に固定している。なお、各電極端子13、14及びナット34とケース3の各蓋部32との間には、それぞれ絶縁パッキング33が配設されてケース3を気密にシールしているとともに、各電極端子13、14とケース3とを絶縁している。

【0167】（実施例1の作用効果）本実施例の巻回電極電池は、以上のように構成されているので、以下のような作用効果を発揮する。

【0168】前述のように、巻回電極電池においては、巻回工程において巻ずれが起こり、セパレータ23が一方の極の突出部213、223と他方の極の非突出部215、225との間から外れてしまう場合がありうる。そのような場合にも、再び図2に示すように、絶縁層216、226の存在により両極21、22の間の短絡は防止される。すなわち、正極板21の突出部213は、その根本部分の表面に形成されている絶縁層216によって、負極板22の非突出部225と短絡することが確実に防止されている。また、巻ずれ時に正極板21が図2の下方にずれてその非突出部215が負極板22の突出部223に接触するような事態が生じても負極板22の絶縁層226によってその事態が回避される。同様に、負極板22の突出部223は、その根本部分の表面に形成されている絶縁層226によって、正極板21の非突出部215と短絡することが確実に防止されている。

【0169】したがって、本実施例の巻回電極電池によれば、電池内部での正負両極間での短絡が確実に防止されるので、電池内部での短絡による不良品の発生率が低下して製品の歩留まり率が向上するという効果がある。

【0170】（実施例1の各種変形態様）前述の実施例1では、絶縁層216、226はポリエチレンのホットメルト法による塗布によって突出部213、223の両面の根本部分に形成されていたが、他の樹脂を用いたり他の塗布方法によって塗布する変形態様の実施も可能である。

【0171】電解液に不溶性の樹脂としては、たとえ

ば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル等がある。その他にも、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール等々を使用しても良い。いずれの樹脂を使用するかは、電解液の性質、耐熱温度、加工性及びコスト等を勘案して決定する。

【0172】絶縁層 216, 226 を形成する方法としては、ホットメルト法や溶剤キャスト法等で塗布する方法と、樹脂製のテープを粘着剤により貼り付ける方法等とがある。その他にも、正極板 21 及び負極板 22 を形成する金属箔の突出部 213, 223 の根本部分の表面を酸化させ、絶縁性の酸化被膜を形成するなどの方法もある。

【0173】なお、集電体 214, 224 は、三枚以上あっても良く、あるいは他の形状をした集電体であっても良い。また、突出部 213, 223 との接続方法は、抵抗溶接に限定されるものではなく、レーザ溶接または超音波溶接などの接続方法であっても良い。

【0174】

【実施例 2】（実施例 2 の構成）実施例 2 としての巻回電極電池は、図 4 に示すように、負極板 22 の両面を覆い突出部 223 の根本部分をも覆うセパレータ 23 をもつ。すなわち、セパレータ 23 は、負極板 22 の突出部 223 の根本部分にまで突出して同根本部分を覆っており、短絡防止層を形成している。

【0175】そればかりではなく、負極板 22 の両面を覆う二枚のセパレータ 23 は、負極板 22 の非突出部 225 の端面に当接する部分で、互いに融着しており、融着部 231 を形成している。融着部 231 は、巻回電極体の巻回工程以前に負極板 22 に接合されたセパレータ 23 の端部が、一對のホットローラに挟まれて融着されている。融着部 231 では、多孔質のセパレータ 23 の孔のうち大半がふさがり、おおむね絶縁性になっている。

【0176】実施例 2 の巻回電極電池その他の部分の構成は、前述の実施例 1 の構成と同様である。

【0177】（実施例 2 の作用効果）本実施例では、負極板 22 に対して両面から二枚のセパレータ 23 が接合された状態で巻回工程が行われるので、セパレータ 23 の巻ずれが起こらない。

【0178】それゆえ、図 5 に示すように、負極板 22 の突出部 223 の根本部分は、両面とも、セパレータ 23 によって覆われているので、巻ずれにより正極板 21 の非突出部 215 が図 5 の下方へずれたとしても正極板 21 の非突出部 215 が負極板 22 の突出部 223 に接触

することがなく、短絡が防止されている。また、負極板 22 の非突出部 225 は、二枚のセパレータ 23 の融着部 231 で覆われているので、たとえ巻ずれが起こったとしても正極板 21 の突出部 213 に接触することがなく、短絡が防止されている。

【0179】したがって、本実施例の巻回電極電池によっても、電池内部での正負両極間での短絡が確実に防止されるので、電池内部での短絡による不良品の発生率が低下して製品の歩留まり率が向上するという効果がある。

【0180】

【実施例 3】（実施例 3 の構成）本発明の実施例 3 としての巻回電極電池は、図 6 に示すように、正負両極 21, 22 の両面に、突出部 213, 223 の根本部分に至るまで、多孔質被膜 217, 227 が形成されている。すなわち、セパレータは、正極板 21 及び負極板 22 の電極表面に一体的に形成された多孔質被膜 217, 227 である。換言すれば、前述の実施例 1 及び実施例 2 のフィルムセパレータ 23 に代わって、フィルムセパレータ 23 と同様の作用をする多孔質被膜 217, 227 が、正負両極 21, 22 の表面に付着して一体的に形成されている。

【0181】実施例 3 の巻回電極電池その他の部分の構成は、前述の実施例 1 の構成と同様である。

【0182】（実施例 3 の製造方法）本実施例の正負両極 21, 22 に形成された多孔質被膜 217, 227 は、次のような形成方法で形成される。

【0183】まず、固形分濃度が 25% になるように、ポリフェニレンエーテル（商品名 NO L Y L P P O 5 3 4 / G E プラスチック社製）を、N メチルピリドン中に 110℃ で溶解させ、高分子溶液が得られた。次に、正負の電極を形成するアルミ箔及び銅箔の表面に塗布された活物質の上から、正負両極 21, 22 に同高分子溶液がブレードコートによって塗布された。

【0184】しかる後、前記高分子溶液が塗布された正負両極 21, 22 は、水中に 3 分間浸漬され、水中から引き上げられて乾燥させられ、水分が除去された。こうして、厚さ約 25 μ m の多孔質被膜 217, 227 が、正負両極 21, 22 の表面に形成された。

【0185】（実施例 3 の作用効果）多孔質被膜 217, 227 は、図 7 に示すように、正負両極 21, 22 の突出部 213, 223 の根本部分にまで形成されている。それゆえ、突出部 213, 223 と非突出部 215, 225 との間には多孔質被膜 217, 227 が介在して短絡を防止している。したがって、本実施例の巻回電極電池においては、電池内部での正負両極 21, 22 の間の短絡が有効に防止されている。

【0186】そればかりではなく、二枚のフィルムセパレータ 23 がなく、巻回工程において巻回されるのは多孔質被膜 217, 227 をもつ正負両極 21, 22 の二

枚だけであるので、巻回工程が簡素化される。また、セパレータ 23 の巻ずれを生じる恐れもなくなる。

【0187】したがって、本実施例の巻回電極電池によれば、前述の実施例 1、2 と同様に電池内での短絡が防止されているのみならず、巻回電極体の巻回工程が簡素化されて巻ずれが防止され、歩留まりがさらに向上するという効果がある。

【0188】（実施例 3 の変形態様）前述の多孔質被膜 217、227 を形成する高分子材料としては、適用する巻回電極電池の電解液に不溶な各種の樹脂を使用することができる。たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンのような通常セパレータ 23 の材料に使用される樹脂の使用が可能である。その他にも、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレン-シクロオレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、その他の樹脂の使用が可能である。

【0189】一方、前記高分子溶液を製造するための溶剤としては、Nメチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘプタン等が使用可能である。溶剤の選定は、前記樹脂の種類に合わせて行われる。

【0190】ここで、前記高分子溶液の粘度を塗布に適した大きさに調整する目的で、前記溶剤にメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、またはポリビニルアルコール等の増粘剤を少量添加しても良い。また、均質で均一な厚さの膜を得るために、界面活性剤、消泡剤あるいは表面調整剤等を前記溶剤に添加しても良い。さらに、多孔質被膜 217、227 の強度を向上させる目的で、グラスファイバーまたはカーボンファイバー等の無機繊維や、アラミド、ポリフェニレンスルフィドまたはポリエステル等の高分子繊維を前記溶剤に添加しても良い。

【0191】さらにまた、より微細な孔が無数に形成された多孔質被膜を電極表面に形成する目的で、前記高分子溶液に塩を加えても良い。塩としてはリチウム塩が望ましく、たとえば、塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド及び六フッ化ひ酸リチウムなどが望ましい。このような塩の含有量としては、前記高分子材料を 100 重量部とすると、5〜20 重量部であることがより望ましい。

【0192】以上のようにして得られた高分子溶液から多孔質被膜 217、227 を形成する方法としては、先

ず、塗布方法としてダイコートをを用いる方法の他に、ロールコートまたはナイフコートをを用いる方法がある。また、正負両極 21、22 の表面に多孔質被膜 217、227 を析出させる方法としては、前述のように高分子溶液中の樹脂が溶けずに溶剤だけが溶け込む貧溶媒中に浸漬する方法のほか、貧溶媒の蒸気で満たされた雰囲気中に暴露する方法がある。このような方法を取ることで、高分子溶液を分散液化した後、ゲル化して樹脂を析出するに至らせることができる。析出した樹脂は、緻密なスキン層を表面に形成し、内部には空孔率が大きなスポンジ層を形成して、セパレータとしての作用をもつ多孔質被膜 217、227 を形成するに至る。

【0193】前記貧溶媒としては、前記溶剤の種類によるが、水、アルコール、ケトン及びドデカン等のアルカン類等の使用が可能である。また、前記溶剤と前記貧溶媒との組み合わせ如何によって、形成された多孔質被膜 217、227 の前記スキン層の孔径や空孔率、厚さ等を適正に設定することが可能である。なお、前記高分子溶液がゲル化した後、溶剤及び貧溶媒を除去する目的で、正負両極 21、22 を恒温槽または真空乾燥機等で乾燥させるとよい。また、多孔質被膜 217、227 の膜厚及び空孔率等を調整する目的で、多孔質被膜 217、227 が形成された正負両極 21、22 に、ロールプレスまたは平板プレス等を施しても良い。

【0194】

【実施例 4】（実施例 4 の構成）本発明の実施例 4 としての巻回電極電池は、図 8 に示すように、負極板 22 の両面が多孔質被膜 227 に覆われており、正極板 21 は多孔質被膜に覆われてはいない。また、負極板 22 は両面が多孔質被膜 227 に覆われているばかりではなく、非突出部 225 も多孔質被膜 227 が熱圧着された絶縁層 228 で覆われている。絶縁層 228 は、多孔質被膜 227 を負極板 22 の両面に形成する際に、負極板 22 の非突出部 225 にも多孔質被膜 227 が厚く形成されるように高分子溶液が塗布され、しかる後、多孔質被膜 227 の形成後に熱圧着によって形成されている。

【0195】実施例 4 の巻回電極電池その他の部分の構成は、前述の実施例 1 の構成と同様である。

【0196】（実施例 4 の作用効果）本実施例の巻回電極電池では、図 9 に示すように、負極板 22 の突出部 223 の根本部分まで多孔質被膜 227 によって覆われているので、仮に正極板 21 が図 9 の下方にずれたとしても正極板 21 の電極が露出した非突出部 215 と負極板 22 との間での短絡が防止されている。さらに、負極板 22 の非突出部 225 が絶縁層 228 によって覆われているので、正極板 21 の電極が露出した突出部 213 と負極板 22 の非突出部 225 との間での短絡も防止されている。

【0197】ここで、多孔質被膜 227 は負極板 22 にものみ形成されており、正極板 21 には形成されていない

ので、多孔質被膜 227 の形成に要する工数は前述の実施例 3 と比較して半減している。また、多孔質被膜 227 の材料も前述の実施例 3 と比較して半減している。それゆえ、本実施例での多孔質被膜 227 及び絶縁層 228 の形成に要する費用は、実施例 3 でのほぼ半分とすることができる。

【0198】また、実施例 3 と同様に、巻回電極体の巻回工程も簡素化されている。

【0199】そればかりではなく、セパレータの作用をもつ多孔質被膜 227 が正負両極 21, 22 の間に一層しか配設されないで、電池の内部抵抗が低減され、より大出力を得ることが可能になる。

【0200】したがって、本実施例の巻回電極電池によれば、前述の各実施例と同様に歩留まりが向上するばかりではなく、最大出力も向上し、より安価に製品を提供することが可能になるという効果がある。

【0201】（実施例 4 の変形態様）本実施例では、多孔質被膜 227 及び絶縁層 228 が負極板 22 に形成されていたが、負極板 22 に形成する代わりに正極板 21 に形成する変形態様が実施可能である。本変形態様によっても、実施例 4 と同様の作用効果が得られる。

【0202】

【実施例 5】（実施例 5 の構成）本発明の実施例 5 とした巻回電極体は、図 10 に示すように、前述の実施例 1 の正極板 21 と同様の正極板 21 と、前述の実施例 3 と同様の負極板 22 とを有し、フィルム状のセパレータ 23 はこれを有しない。

【0203】すなわち、実施例 1 と同様に、正極板 21 の突出部 213 の根本部分には、両面に絶縁層 216 が形成されている。また、実施例 3 と同様に、負極板 22 の両面には、突出部 223 の根本部分に至るまで多孔質被膜 227 が形成されている。

【0204】実施例 5 の巻回電極電池その他の部分の構成は、前述の実施例 1 の構成と同様である。

【0205】（実施例 5 の作用効果）本実施例では、図 11 に示すように、正負両極 21, 22 の間で短絡が防止されている。すなわち、正極板 21 の突出部 213 の根本部分には両面に絶縁層 216 が形成されているので、負極板 22 の非突出部 225 と正極板 21 の突出部 213 との間は絶縁されており、よほど大きな巻ずれがない限り短絡が生じることはない。また、負極板 22 の突出部 223 の両面には、根本部分に至るまで多孔質被膜 227 が形成されているので、正極板 21 が図 11 の下方にずれたとしても正極板 21 の突出部 223 と負極板 22 の非突出部 215 との間での短絡が防止されている。

【0206】なお、フィルム状のセパレータ 23 は使用されていないので、巻回電極体の巻回工程は簡素化されている。

【0207】したがって、本実施例の巻回電極電池によ

れば、前述の各実施例と同様に、電池内部での短絡が防止されているので歩留まりが向上するという効果がある。

【0208】（実施例 5 の変形態様）本実施例は、実施例 1 と実施例 3 との組み合わせによって成立した実施例である。本実施例と同様に、実施例 1 ないし実施例 4 のうち適正な実施例を組み合わせることにより、新たな実施例ないし変形態様を構成することが可能である。

【0209】

10 【実施例 6】（実施例 6 の構成）本実施例の積層型電池は、図 12 にその構造を概略的に示すように、リチウムイオンを放出及び吸蔵することができる円板状の正極板 310 と、正極板 310 から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出できる円板状の負極板 320 とが積層されてなる積層電極体 300 と、正極板 310 及び負極板 320 の間に介在する電解液 340 とを備えるコイン型のリチウムイオン二次電池である。

20 【0210】正極板 310、負極板 320 及び電解液 330 は、ステンレスよりそれぞれなる正極ケース 340 及び負極ケース 350 を組み合わせて形成された空間内に固定されている。その空間は、ポリプロピレンよりなるガスケット 360 により密封されている。すなわち、正極ケース 340 及び負極ケース 350 は、外部に電力を供給する正負一對の電極端子として働く。

【0211】〔正極板の構成〕正極板 310 は、アルミニウムよりなる円板状の正極集電板 312 上に、 LiMn_2O_4 が含まれる正極活物質層 314 が一体的に形成されてなる電極板である。この正極板 310 は、次のようにして形成したものである。

30 【0212】正極活物質として LiMn_2O_4 粉末を用意するとともに、導電材として人造黒鉛からなる炭素粉末（KS-15）を用意した。また、結着剤としてポリビニリデンフロライド（PVDF）を用意し、分散溶媒として NMP を用意した。これら LiMn_2O_4 粉末及び炭素粉末を PVDF とともに NMP に加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の正極用合剤を得た。ここでは、 LiMn_2O_4 粉末、炭素粉末及び PVDF を 87 : 10 : 3 の重量比で配合した。

40 【0213】その一方で、正極板 310 を構成するのに必要な正極集電板 312 の所定面積よりも大きな面積を有するアルミニウム箔を用意した。このアルミニウム箔の片面上に、先に調製した正極用合剤を塗布して正極合剤層を形成した。この正極合剤層を、正極集電板 312 もろとも高温槽で十分に乾燥させた後、プレス処理して所定の密度にして正極活物質層 314 を得た。

50 【0214】最後に、この正極活物質層 314 が形成されたアルミニウム箔を、打ち抜きプレスにより、所定形状（ $\phi 14\text{mm}$ の円板状）に打ち抜いて、正極集電板 312 と負極活物質層 314 とからなる正極板 310 を得た。

【0215】[負極板の構成] 負極板 320 は、銅箔よりなる負極集電板 322 上に、炭素材を含む負極活物質層 324 が形成された電極板であり、正極板 310 と対向する負極本体部 320a と、正極板 310 の側端に対して突出した突出部 320b とを一体的に有する。この突出部 320b は、その表面上に短絡防止層 326a をもつ。なお、本電池では、正極板 310 に対して反対側に位置する負極板 320 の表面が負極ケース 350 に接着されており、その突出部 320b も負極ケース 350 に接着されている。

【0216】また、負極板 320 は、短絡防止層 326a と同体的に形成された多孔質被膜 326 をその表面上に一体的に有する。この多孔質被膜 326 は、正極板 310 及び負極板 320 の間に介在するように配置され、正極板 310 と負極板 320 とを隔離して絶縁するとともに、電解液に含まれる電解質を通過させるセパレータとして働く。

【0217】この多孔質被膜 326 を表面上に備えた負極板 320 の製造方法については、後に詳しく説明することにする。

【0218】一方、電解液 330 は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとをそれぞれ所定の割合で混合して得た溶媒に、電解質として LiPF_6 を 1 モル／リットルの濃度で溶解して調製したものである。

【0219】正極板 310 及び負極板を、それぞれ正極ケース 340 及び負極ケース 350 に溶接して溶接体を形成し、これらの溶接体を組み合わせた。続いて電解液 330 を正極板 310 及び負極板 320 の間に注入した後、ガスケット 6、6 で密封して、図 12 に示されるコイン型電池を完成した。

【0220】(負極板の製造方法) 上記の電池に用いた負極板 320 は、以下のようにして製造したものである。

[電極形成工程] 負極活物質としてメソフェーズマイクロビーズ (MCMB) 粉末を用意した。また、結着剤として、SBR ラテックスと、親水性高分子材料であるカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩と、架橋剤であるシランカップリング剤とをそれぞれ用意した。それらを、MCMB : SBR ラテックス : カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩 : シランカップリング剤 = 95 : 3 : 1 : 1 の固形分比率で配合し、水を分散媒 (溶媒) として用い、よく混合してペースト状の負極活物質含有合剤 (負極用合剤) を調製した。その一方で、負極板 320 を構成するのに必要な負極集電板 322 の所定面積よりも大きな面積を有する銅箔を用意した。

【0221】次いで、この銅箔の片面上に、先に調製した負極用合剤をブレードコーターを用いて塗布し、負極合剤層を形成した。

【0222】この負極合剤層を銅箔もろとも高温槽で乾燥させることにより、負極合剤層中の水分を揮発させて

除去し、負極合剤層を固化させた。続いて、この固化させた負極合剤層を所定の密度となるようにプレス成形し、さらに恒温槽で $110^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱することにより、カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とシランカップリング剤との架橋反応を促進し、耐有機溶剤性及び耐水性に優れた負極活物質層 324 を銅箔上に得た。

【0223】最後に、この負極活物質層 324 が形成された銅箔を、打ち抜きプレスにより、突出部 320b を構成する集電板部分を有するように所定形状 ($\phi 15 \text{ mm}$ の円板状) に打ち抜いて、負極本体部 320a と突出部 320b とが一体となった負極板を得た。

[高分子合剤層形成工程] 先ず、高分子材料であるポリフェニレンエーテル (GE プラスチック社製、PPO534) と、リチウムイミド塩であるリチウムビストリフルオロスルホンイミドと、それらの分散媒である NMP とを、それぞれ 25 : 5 : 75 の重量比で混合して高分子合剤を調製した。また、増粘剤を所定量加えて、高分子合剤の粘度を調整した。なお、この高分子合剤の調製後に、所定の加熱方法により高分子合剤を 100°C の温度まで徐々に昇温させて、ポリフェニレンエーテルとリチウムビストリフルオロスルホンイミドとを合剤中に均一に溶解させた。

【0224】こうして得られた高分子合剤を、ブレードコーターを用いて先の電極形成工程で得た負極板の負極本体部と突出部との負極活物質層 322 上に所定厚さで塗布して、高分子合剤層を形成した。なお、負極活物質層 322 上に塗布された高分子合剤は、その高粘度により負極活物質層 322 の空孔内の空気と置換することはない。40

[高分子析出工程] 高分子合剤層が形成された負極板をエタノール中に浸漬して、NMP とエタノールとの置換と同時に、高分子合剤層中のリチウムビストリフルオロスルホンイミドの抽出を行った。その結果、高分子合剤層がゲル化し、この高分子合剤層中にポリフェニレンエーテルが均質に析出した。

[乾燥工程] ポリフェニレンエーテルが析出した高分子合剤層に、 80°C の熱風を吹きかけ、その高分子合剤層を乾燥させた。その結果、高分子合剤層が多孔質の層となって短絡防止層 326a を同体的に有する多孔質被膜 326 が得られた。

【0225】こうして、短絡防止層 326a を同体的に有する多孔質被膜 326 が表面に一体的に形成された負極板 320 を得た。

【0226】なお、本例で形成された多孔質被膜 326 は、実施例 3 で形成された多孔質被膜 217、227 よりも、空孔をさらに微細に有するものであった。このような多孔質被膜が形成されたのは、高分子材料の貧溶媒に可溶性塩が高分子合剤に加えられており、この塩が貧溶媒に抽出されて、高分子合剤層の多孔質化が促進され 50

たものと考えられる。

【0227】また、この多孔質被膜326は、その厚み方向に対し、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えるものであった。このような多孔質被膜が形成された理由として、次のことが考えられる。

【0228】高分子合剤層形成工程においては、高分子材料が微細に分散した高分子合剤層が負極板の表面上に形成される。続く、高分子析出工程においては、高分子合剤層中の良溶媒と貧溶媒とが置換するが、このとき、高分子合剤層の表面部においては、良溶媒と貧溶媒とが急速に置換するため、高分子材料がポリマー凝集を起こし、その高分子材料が中央部よりも微細に析出する。一方、中央部においては、良溶媒と貧溶媒との置換は表面部に比べれば遅いものの比較的速くかつ均質に進むため、高分子材料がフィブリル状にかつ比較的細く析出し、かつその間隙（後に空孔となる）が揃った大きさに均一に析出する。こうして、中央部と表面部とで高分子材料の析出形態の異なった高分子合剤層が得られる。

【0229】そして、次の乾燥工程において、高分子合剤層中に含まれる溶媒が蒸発して多孔質となる。このとき、中央部においては、フィブリルの間隙中の溶媒が除去されて、空孔が揃った大きさに均一に形成され、スポンジ状の構造体得られる。一方、表面部においては、微細に析出したポリマー凝集体の間隙中の溶媒が除去されて、中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する構造体得られる。

【0230】こうして、厚さ方向に対して、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備える多孔質被膜が形成されたものと考えられる。

【0231】（実施例6の作用効果）多孔質被膜326は、図12に示したように、負極板320の突出部上に

形成されている。それゆえ、負極板320の突出部320bと正極板310の側端部（非突出部）との間には短絡防止層326a（多孔質被膜326）が介在して短絡を防止している。したがって、本実施例の積層型電池においては、電池内部での正極板310及び負極板320の間の短絡が有効に防止されている。

【0232】また、正極板310の非突出部に、打ち抜きによるバリが生じていても、負極板320の突出部320bに短絡防止層326aが配設されているため、同様に正負両極の間での短絡は防止される。

【0233】したがって本実施例の積層型電池によれば、電池内部での正負両極の間での短絡は確実に防止されるので、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を提供することができるという効果がある。

【0234】そればかりではなく、正極板310と負極板320との間にフィルムセパレータがなく、電池の組立工程（電極の積層工程）において積層されるのは、正極板310と、多孔質被膜326をもつ負極板320だけであるので、電池の組立工程が簡素化される。また、セパレータの積層ずれが生じる恐れもなくなる。

【0235】したがって、本実施例の積層型電池によれば、電池内での短絡が防止されているのみならず、電池の組立工程が簡素化されて積層ずれが防止され、歩留まりがさらに向上するという効果がある。

【0236】（評価方法）以上のようにして作製した積層型電池を、表1に示す充放電条件により充放電を繰り返す、サイクル毎にその放電容量を測定した。その測定結果を図13に示す。なお、図13では、測定された放電容量を、正極活物質1g当たりの量に換算して示した。

【0237】

【表1】

サイクル数	充電 4.2(V)CC-CV 電流密度(mA/cm ²)	放電 3.0(V)CC 電流密度(mA/cm ²)
1	1.0	1.0
2	1.0	1.0
3	1.0	1.0
4	1.0	1.0
5	1.0	1.0
6	1.0	0.2
7	1.0	0.5
8	1.0	1.0
9	1.0	2.0
10	1.0	4.0
11	1.0	6.0
12	1.0	8.0
13	1.0	10.0
14	1.0	12.0
15	1.0	0.5

【0238】図13より、正極活物質1g当たりの初期容量は101 (mAh/g)と高い値であることがわかる。この結果より、本実施例の積層型電池が高容量を有することがわかる。

【0239】このような結果が得られたのは、微細な孔を均質に有する上、厚み方向に対して、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備える多孔質被膜326が一体的に形成された負極板320を用いたためであると考えられる。すなわち、多孔質被膜326での電解質の通過がスムーズになされ、電池の負荷特性及び出力特性が向上したものと考えられる。

【0240】

【実施例7】本実施例では、高分子析出工程において、貧溶媒として水を用いたことの他は、実施例6と同様にして、多孔質被膜が表面に一体的に形成された負極を製造した。

【0241】本実施例で形成された多孔質被膜は、均一な大きさの孔径の空孔を均一な分布で有し、空孔の実質的な開口率が大きくなっているものであった。このような多孔質被膜が形成されたのは、高分子析出工程において、貧溶媒として水を用いたことにより、良溶媒であるNMPと貧溶媒との置換速度が遅くなって、均一な大きさの孔径の空孔が均一な分布で形成され、かつ空孔の実質的な開口率が大きくなったものと考えられる。

【0242】次いで、この負極を用い、実施例6と同様にして、リチウムイオン二次電池であってコイン型の積層型電池を作製した。この積層型電池を表1に示す充放電条件により充放電を繰り返し、サイクル毎にその放電容量を測定した。その測定結果を図13に併せて示す。なお、本実施例についても、実施例6と同様に、測定された放電容量を正極活物質1g当たりの量に換算して、図13に示した。

【0243】図13に示すように、正極活物質1g当たりの初期容量は106 (mAh/g)と高い値であった。この結果より、本実施例の積層型電池は、実施例6の積層型電池よりもさらに高容量を有することがわかる。

【0244】このような結果が得られたのは、均一な大きさの孔径の空孔を均一な分布で有し、かつ空孔の実質的な開口率が大きくなっている多孔質被膜が形成された負極を用いたため、その多孔質被膜における電解質の通過が、実施例6で形成された多孔質被膜よりもさらにスムーズになされるようになったことが考えられる。その結果、積層型電池の大電流放電時の電池特性が向上したと考えられる。

【0245】

【実施例8】以下のようにして形成した負極を用いた他は、実施例6と同様にして積層型電池を作製した。

【0246】まず、負極活物質としてMCMB粉末を用

意した。また、結着剤として、SBRラテックスと、親水性高分子材料であるカルボキシメチルセルロースとをそれぞれ用意した。それらを、MCMB:SBRラテックス:カルボキシメチルセルロース=95:4.

7:0.3の固形分比率で配合し、水を分散媒(溶媒)として用い、よく混合してペースト状の負極活物質含有合剤(負極用合剤)を調製した。その一方で、負極を構成するのに必要な負極集電板の所定面積よりも大きな面積を有する銅箔を用意した。

【0247】次いで、この銅箔の片面上に、先に調製した負極用合剤をブレードコーターを用いて塗布し、負極合剤層を形成した。

【0248】この負極合剤層を負極集電板もろとも高温槽で乾燥させることにより、負極合剤層中の水分を揮発させて除去し、負極合剤層を固化させた。続いて、この固化させた負極合剤層を所定の密度となるようにプレス成形して、負極活物質層を銅箔上に得た。

【0249】最後に、この負極活物質層が形成された銅箔を、打ち抜きプレスにより、突出部を構成する集電板部分を有するように所定形状(φ15mmの円板状)に打ち抜いて、負極本体部と突出部とが一体となった負極板を得た。

【0250】次いで、この負極板の表面上に多孔質被膜を次のようにして形成した。

【0251】まず、固形分濃度が25重量%のポリフェニレンエーテル(GEプラスチック社製、PPO534)と、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドとをそれぞれNMPに溶解して、ペースト状の高分子合剤を調製した。なお、本実施例では、ポリフェニレンエーテルの含有量を100重量部とすると、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドが20重量部含有されるように、高分子合剤を調製した。

【0252】こうして得られた高分子合剤を、先に得た負極板の表面上にブレードコーターを用いてほぼ均一な厚さで一様に塗布して高分子合剤層を形成した。この高分子合剤層を負極板もろとも水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥した。その結果、負極板上に、短絡防止層を同体的に有する多孔質被膜が形成された。

【0253】この多孔質被膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した結果、図14のSEM写真に写されているように、最大孔径が80nmの空孔が緻密に形成されていることがわかった。

【0254】一方、その多孔質被膜の断面をSEMを用いて観察した結果、図15のSEM写真に写されているように、多孔質被膜が電極板上に一体的に形成されていることがわかった。

【0255】次いで、多孔質被膜の表面付近の厚み方向の断面をさらに詳細に観察した結果、表面より1μm以内では図16のSEM写真に写されているように、小さな空孔が緻密に形成されていることが確認できるととも

に、フィブリルが比較的細く、長径及び短径も比較的揃っていることがわかった。

【0256】また、多孔質被膜の中央付近の厚み方向の断面をさらに詳細に観察した結果、図17のSEM写真に写されているように、空孔がスポンジの空孔のように存在していることがわかった。

【0257】従って、本実施例で形成された多孔質被膜は、SEMによる観察の結果、その厚み方向に対して、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えていることがわかった。

【0258】

【実施例9】負極板の表面上に次の高分子合剤を用いて多孔質被膜を形成した他は、実施例8と同様にして負極を製造した。

【0259】ポリフェニレンエーテルの含有量を100重量部とすると、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドが10重量部含有されるように高分子合剤を調製した。

【0260】こうして製造された負極を用いて、実施例6と同様にして積層型電池を作製した。

【0261】

【実施例10】負極板の表面上に次の高分子合剤を用いて多孔質被膜を形成した他は、実施例8と同様にして負極を製造した。

【0262】ポリフェニレンエーテルの含有量を100重量部とすると、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドが5重量部含有されるように高分子合剤を調製した。

【0263】こうして製造された負極を用いて、実施例6と同様にして積層型電池を作製した。

【0264】

【実施例11】負極板の表面上に次の高分子合剤を用いて多孔質被膜を形成した他は、実施例8と同様にして負極を製造した。

【0265】固形分濃度が25重量%のポリフェニレンエーテル(GEプラスチック社製、PPO534)をNMPに溶解して、ペースト状の高分子合剤を調製した。すなわち、本実施例では、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドを含有させずに高分子合剤を調製した。この高分子合剤を用いて、実施例8と同様にして多孔質被膜を負極板の表面上に形成した。

【0266】こうして製造された負極を用いて、実施例6と同様にして積層型電池を作製した。

【0267】

【実施例8～11の積層型電池の評価】上記のように作製された実施例8～11の各積層型電池について、次の充放電条件によってそれぞれ放電容量を測定した。

【0268】1mA/cm²の定電流、4.2Vの定電圧で合計4時間充電した後、0.5～12mA/cm²

の定電流で放電を行った。各積層型電池の放電容量の測定結果をそれぞれ表 2 及び図 18 に示す。なお、図 18 では、測定された放電容量を、正極合剤 1 g 当たりの量 *

*に換算して示した。

【0269】

【表 2】

電流密度 (mA/cm ²)	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
0.50	77.5	71.4	72.9	50.1
1.00	75.7	59.5	63.8	21.3
2.00	69.6	37.9	38.3	1.6
4.00	48.7	13.1	14.9	0.0
6.01	24.3	4.9	10.0	0.0
8.01	13.0	3.3	6.6	0.0
10.01	8.1	0.0	4.1	0.0
12.01	4.9	0.0	0.0	0.0

【0270】表 2 及び図 18 より、実施例 8～10 の各積層型電池では、いずれも実施例 11 の積層型電池に比較して、放電負荷特性に優れていることがわかった。従って、この結果から、リチウム塩として、リチウムビス

トリフルオロメチルスルホニルイミドを用いることにより、表面の緻密な層の多孔質化が可能になることがわかった。
【0271】また、表 2 及び図 18 より、実施例 8～10 の積層型電池では、低電流及び高電流のいかなる電流によっても実施例 11 の積層型電池よりも大きな放電容量が得られることがわかる。また、実施例 8～10 の積層型電池の中でも、実施例 8 の積層型電池では、高電流になっても容量の低下が少ないことがわかる。これらの結果から、高分子合剤の調製の際、高分子材料の含有量を 100 重量部として、リチウム塩の含有量を 5～20 重量部にすると、低電流及び高電流のいかなる電流によっても十分に高い放電容量を容易に得られることがわかる。

【0272】

【実施例 12】本実施例の積層型電池は、図 19 にその構造を概略的に示すように、負極板 320' の構成と、多孔質被膜 326 の代わりに負極板 320' とは別に形成されたセパレータ 380 が用いられていることとその他は実施例 6 と同じ構成の積層型電池である。この積層型電池では、負極板 320' が、正極活物質層 314 よりも大きな径を有する負極集電体 322' と、正極活物質層 314 よりも小さな径を有する負極活物質層 324' とから構成されている。それゆえ、負極集電体 322' の周縁部 322b が、正極板 310 の側端に対して突出している突出部となっている。また、セパレータ 380 は、正極活物質層 314 と負極活物質層 324' との間に介在しており、このセパレータ 380 はポリプロピレンより形成されている。

【0273】本実施例では、負極集電体 322' の周縁部 322b の根本部分の表面上に、負極活物質層 324' と同じ層の厚さの短絡防止層 370 が形成されている。この短絡防止層 370 は、親水性高分子材料である水分散性のフッ素樹脂と、水溶性高分子からなる増粘剤とを用いて調製したペーストを塗布、乾燥、焼き付けるなどして形成することができる。

【0274】本実施例の積層型電池においては、セパレータ 380 が積層ずれを起こしても、負極集電体 322' の周縁部 322b (負極板の突出部) と正極活物質層 324' の側端部 (正極板の側端部) との間には短絡防止層 370 が介在して正負両極の短絡を防止している。

【0275】また、正極板の側端部に、打ち抜きによるバリが生じていても、負極集電体 322' の周縁部 322b 上に短絡防止層 370 が配設されているため、同様にして正負両極の間での短絡は防止される。

【0276】したがって本実施例の積層型電池によれば、電池内部での正負両極の間での短絡は確実に防止されるので、製品の歩留まり率がより高い積層型電池を提供することができるという効果がある。

【0277】

【実施例 13】本実施例の積層型電池は、図 20 に示すように略直方体状の積層電極体を備える角型のリチウム二次電池である。この積層電極体は、図 26 に示すように、それぞれ略方形状の正極板 410 及び負極板 420 とが交互に積層されたものである。

〔正極板の構成〕正極板 410 は、図 21 に示すように、長方板状の正極本体 410a と、短冊状の突出部 410b とから構成されている。

【0278】正極本体 410a は、アルミニウム箔よりなる方形板状の正極集電部 412 上に、LiMn₂O₄ が含まれる正極活物質層 414 が一体的に形成されてな

る。

【0279】また、突出部410bは、金属箔よりなり、かつ正極本体410aを構成する正極集電部412と一体的に形成されたもので、正極端子（図示せず）に接続される。この突出部410bは、正極集電部412と同体的に形成してもよい。この突出部410bの根本部分の表面上には、絶縁体よりなる短絡防止層416が形成されている。

〔正極板の形成方法〕例えば、この正極板410は次のようにして形成することができる。

【0280】正極活物質として LiMn_2O_4 粉末を用意するとともに、導電材として人造黒鉛からなる炭素粉末（KS-15）を用意する。また、結着剤としてポリビニリデンフロライド（PVDF）を用意し、分散溶媒としてNMPを用意する。これら LiMn_2O_4 粉末及び炭素粉末をPVDFとともに所定の配合割合でNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の正極用合剤を得る。

【0281】その一方で、図22に示すように、正極本体を構成する正極集電部412と、突出部410bとが同体的に形成された正極集電板を用意する。この正極集電板は、シート状のアルミニウム箔をプレス打ち抜き法などにより打ち抜いて形成することができる。この正極集電板の正極集電部412の両面上に、先に調製した正極用合剤を塗布して正極合剤層を形成する。この正極合剤層を高温槽で十分に乾燥させた後、プレス処理により所定の密度にして、図23に示す正極活物質層414を得る。

【0282】この正極活物質層414が形成された集電板の突出部410bの根本部分に、親水性高分子材料である水分散性のフッ素樹脂と、水溶性高分子からなる増粘剤とを用いて調製したペーストを塗布、乾燥、焼き付けるなどして短絡防止層を形成する。こうして、図21に示した正極板を得ることができる。

〔負極板の構成〕負極板420は、図24に示すように、長方板状の負極本体420aと、短冊状の突出部420bとから構成されている。

【0283】負極本体420aは、銅箔よりなる方形板状の負極集電部422上に、炭素材が含まれる負極活物質層424が一体的に形成されてなる。

【0284】また、突出部420bは、金属箔よりなり、かつ正極本体420aを構成する負極集電部422と一体的に形成されたもので、負極端子（図示せず）に接続される。この突出部420bは、負極集電部422と同体的に形成してもよい。この負極活物質層424及び突出部420bの根本部分の表面上には、多孔質被膜426が形成されている。突出部420bの根本部分の表面上に形成された多孔質被膜の部分が、短絡防止層426aに相当する。

〔負極板の製造方法〕例えば、この負極板420は次のようにして形成することができる。

【0285】まず、負極活物質としてMCMB粉末を用意する。また、結着剤として、SBRラテックスと、親水性高分子材料であるカルボキシルメチルセルロースとをそれぞれ用意する。それらを、MCMB：SBRラテックス：カルボキシルメチルセルロース＝95：4.

7：0.3の固形分比率で配合し、水を分散媒（溶媒）として用い、よく混合してペースト状の負極活物質含有合剤（負極用合剤）を調製する。その一方で、負極本体を構成する負極集電部422と、突出部420bとが同体的に形成された負極集電板を用意する。この負極集電板は、シート状の銅箔をプレス打ち抜き法などにより打ち抜いて形成することができる。

【0286】次いで、この負極集電板の両面上に、先に調製した負極用合剤をブレードコーターを用いて塗布し、負極合剤層を形成する。この負極合剤層を高温槽で乾燥させることにより、負極合剤層中の水分を揮発させて除去し、負極合剤層を固化させる。続いて、この固化させた負極合剤層を所定の密度となるようにプレス成形して、図25に示すように負極集電部422上に負極活物質層424を得る。

【0287】こうして、負極本体420aと突出部420bとが一体となった負極板を得る。次いで、この負極板の表面上に多孔質被膜426を次のようにして形成する。

【0288】まず、固形分濃度が25重量%のポリフェニレンエーテル（GEプラスチック社製、PPO534）と、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドとをそれぞれNMPに溶解して、ペースト状の高分子合剤を調製した。なお、本実施例では、リチウムビストリフルオロメチルスルホンイミドが、合剤全体を100重量%とすると5重量%含有されるように、高分子合剤を調製する。

【0289】こうして得られた高分子合剤を、先に得た負極板の表面上にブレードコートを用いてほぼ均一な厚さで一様に塗布して高分子合剤層を形成する。この高分子合剤層を水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥する。その結果、負極板上に、短絡防止層426aを同体的に有する多孔質被膜426が形成される。

〔電池の作製〕以上のようにして得られた正極板410及び負極板420を、図26に示すように、それぞれの突出部410b、420bが重なり合わないよう交互に積層して、図20に示した積層電極体を形成する。

【0290】この電極積層体を所定の電槽に挿着し、実施例6と同様にして調製した電解液を電槽内に注入する。電極端子が形成された蓋を、電極端子を積層電極体に接続して、電槽に取り付ける。こうして角型のリチウム二次電池を得ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

【図1】 実施例1としての巻回電極電池の全体構成を示す断面斜視図である。

【図2】 実施例1の巻回電極体の構成を概略的に示す断面模式図である。

【図3】 実施例1の巻回電極体と集電板等とを模式的に示す側断面図である。

【図4】 実施例2としての巻回電極電池の全体構成を示す断面斜視図である。

【図5】 実施例2の巻回電極体の構成を示す断面模式図である。

【図6】 実施例3としての巻回電極電池の全体構成を示す断面斜視図である。

【図7】 実施例3の巻回電極体の構成を示す断面模式図である。

【図8】 実施例4としての巻回電極電池の全体構成を示す断面斜視図である。

【図9】 実施例4の巻回電極体の構成を示す断面模式図である。

【図10】 実施例5としての巻回電極電池の全体構成を示す断面斜視図である。

【図11】 実施例5の巻回電極体の構成を示す断面模式図である。

【図12】 実施例6の積層型電池の構成を示す縦断面図である。

【図13】 実施例6及び実施例7の各積層型電池の充放電サイクル特性をそれぞれ示すグラフである。

【図14】 実施例8の積層型電池において、その負極に形成された多孔質被膜の表面の様子を10万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図15】 実施例8の積層型電池において、その負極に形成された多孔質被膜の断面を2000倍に拡大して示すSEM写真である。

【図16】 実施例8の積層型電池において、その負極に形成された多孔質被膜の表面付近の厚み方向の断面を5万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図17】 実施例8の積層型電池において、その負極に形成された多孔質被膜の中央付近の厚み方向の断面を5万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図18】 実施例8～11の各積層型電池について、それらの放電負荷特性をそれぞれ示すグラフである。

【図19】 実施例12の積層型電池の構成を示す縦断面図である。

【図20】 実施例13の積層型電池において、その積層電極体を示す斜視図である。

【図21】 実施例13積層型電池において、その積層

電極体を構成する正極板を示す図である。(a)は正極板の正面図。(b)は(a)のA-A'における断面図。

【図22】 実施例13の積層型電池において、その正極板の正極集電板を示す正面図である。

【図23】 実施例13の積層型電池において、正極集電板上に正極活物質層が形成された様子を示す図である。(a)はその正面図。(b)は(a)のA-A'における断面図。

10 【図24】 実施例13積層型電池において、その積層電極体を構成する負極板を示す図である。(a)は負極板の正面図。(b)は(a)のA-A'における断面図。

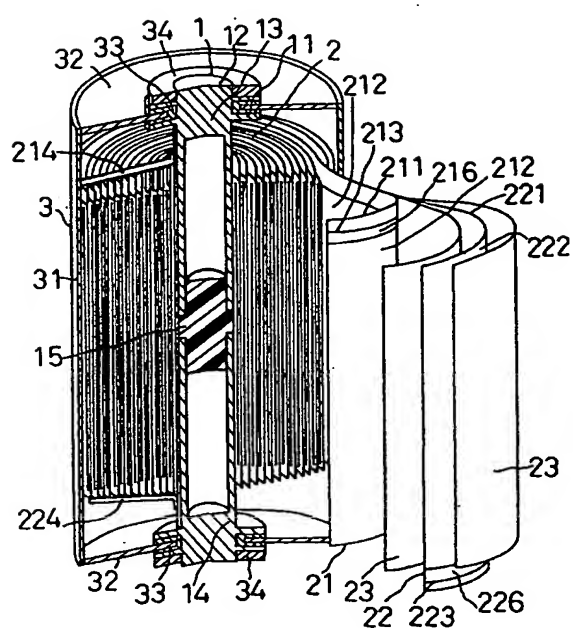
【図25】 実施例13の積層型電池において、負極集電板上に負極活物質層が形成された様子を示す図である。(a)はその正面図。(b)は(a)のA-A'における断面図。

20 【図26】 実施例13の積層型電池において、正極板と負極板とを積層している様子(それらの電極板を重ね合わせている様子)を示す斜視図である。

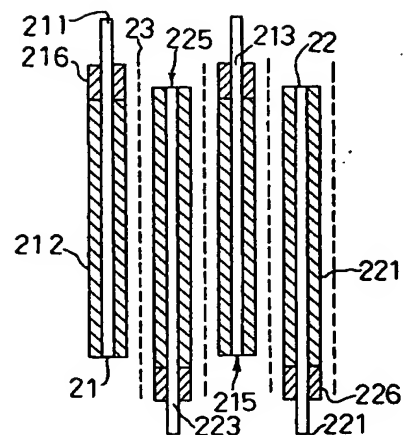
【符号の説明】

- 1 : 芯棒
 13 : 正電極端子 11 : フランジ 12 : 突部
 14 : 負電極端子 15 : 連結ピン 2 : 巻回電極体
 21 : 正極板
 211 : 集電板(アルミニウム箔) 212 : 正極活物質層
 213 : 突出部 215 : 非突出部 216 : 絶縁層
 30 217 : 多孔質被膜
 22 : 負極板
 221 : 集電板(銅箔) 222 : 負極活物質層
 223 : 突出部 225 : 非突出部 226 : 絶縁層
 227 : 多孔質被膜 228 : 絶縁層
 23 : セパレータ(二枚の多孔性樹脂シート) 231 : 融着部
 214 : 集電体(アルミニウム製) 224 : 集電体(銅製)
 40 3 : ケース
 31 : 筒部 32 : 蓋部 33 : 絶縁パッキング
 34 : ナット

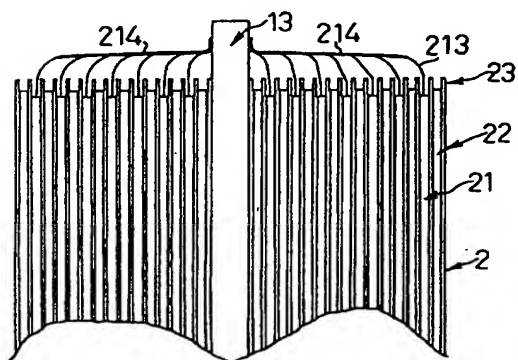
【図 1】



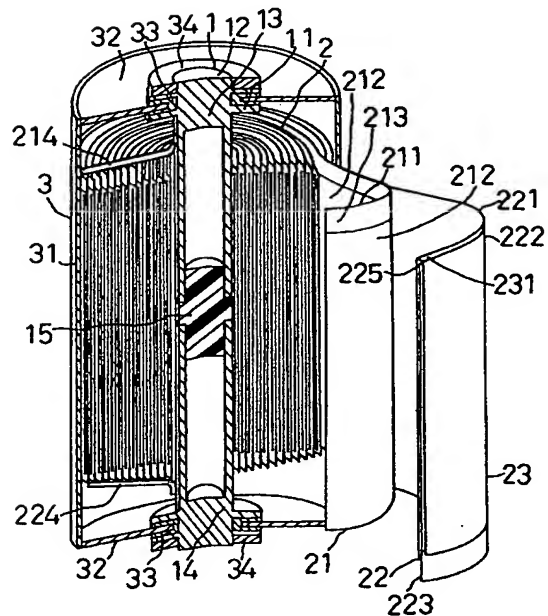
【図 2】



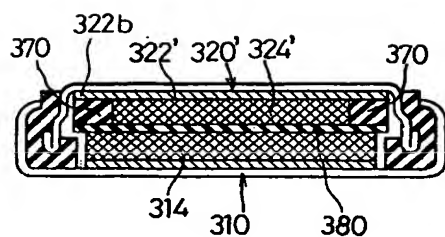
【図 3】



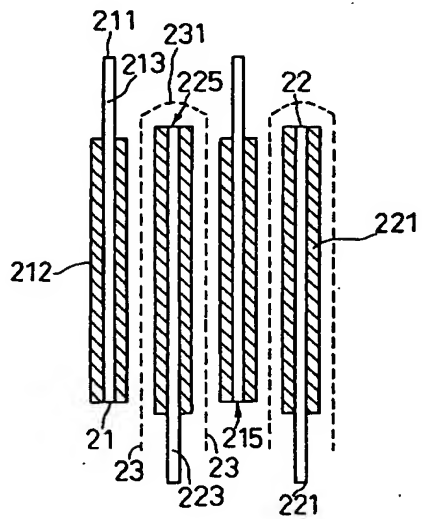
【図 4】



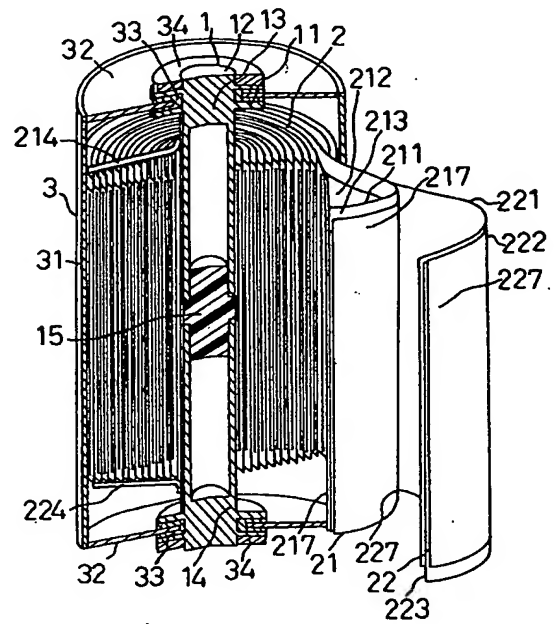
【図 19】



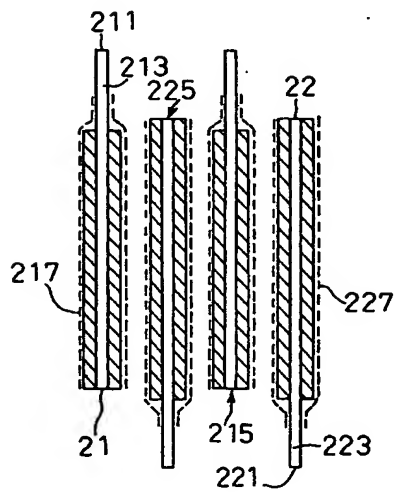
【図 5】



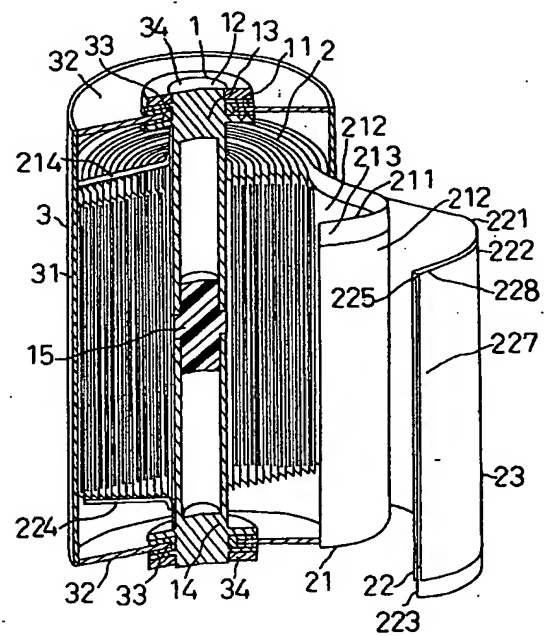
【図 6】



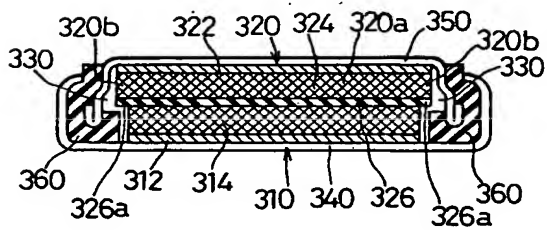
【図 7】



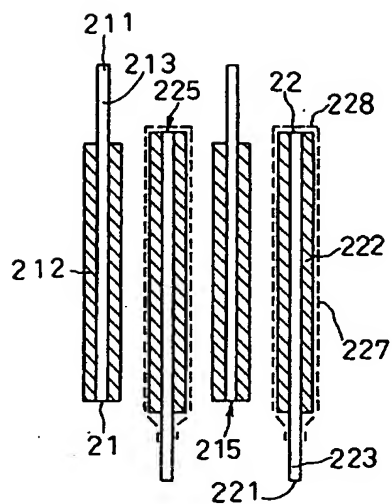
【図 8】



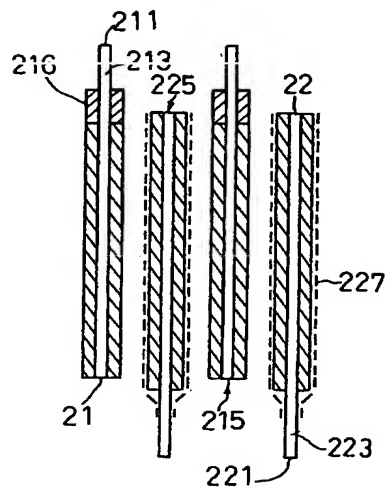
【図 12】



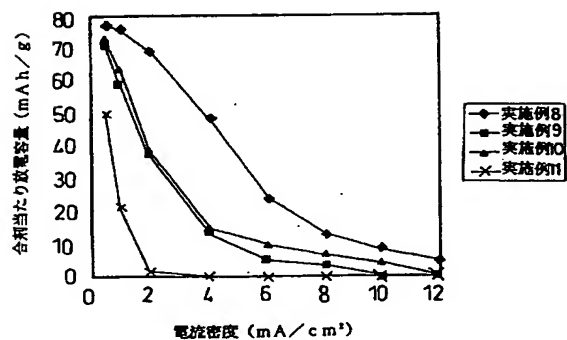
【図9】



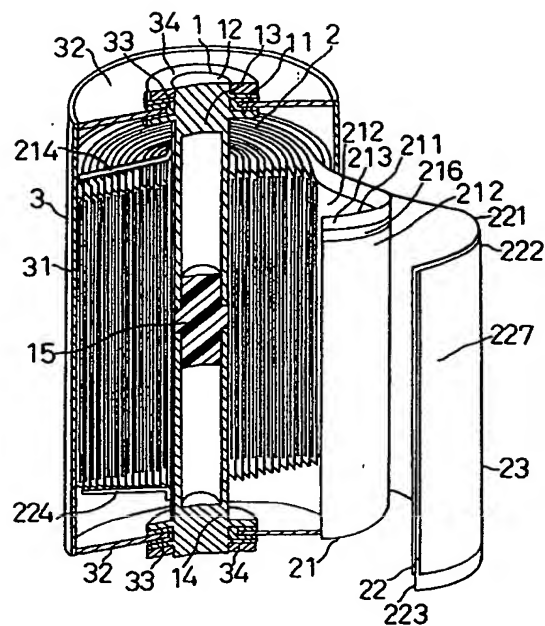
【図11】



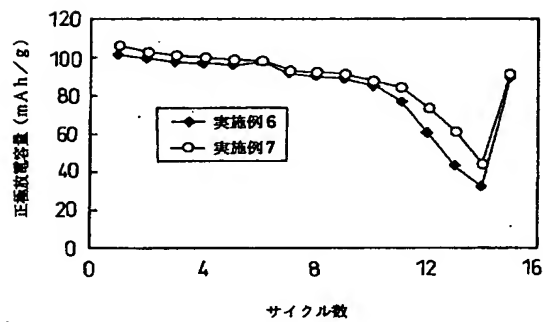
【図18】



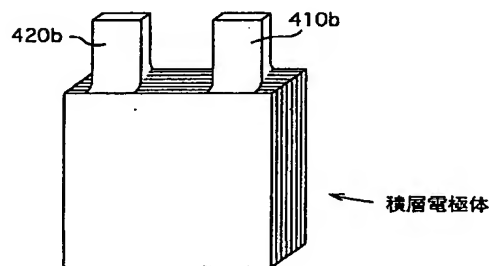
【図10】



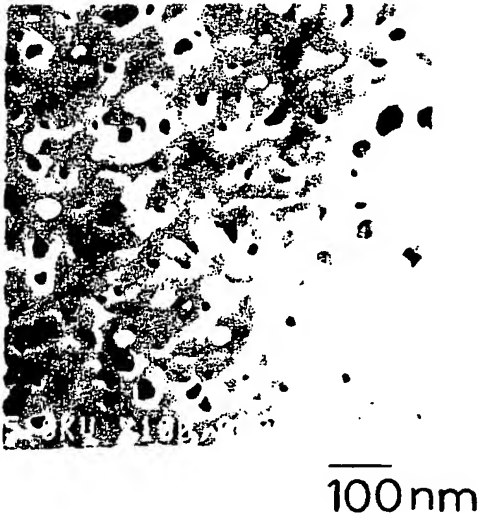
【図13】



【図20】



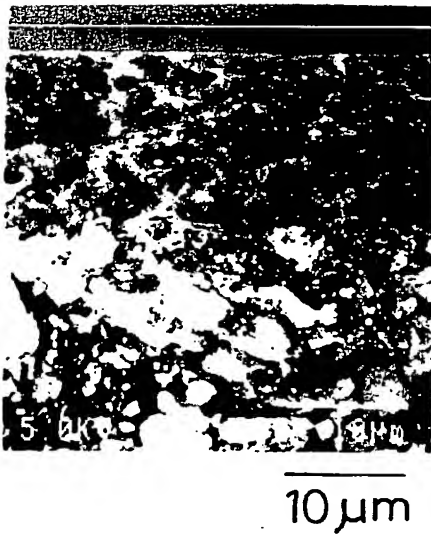
【図 14】



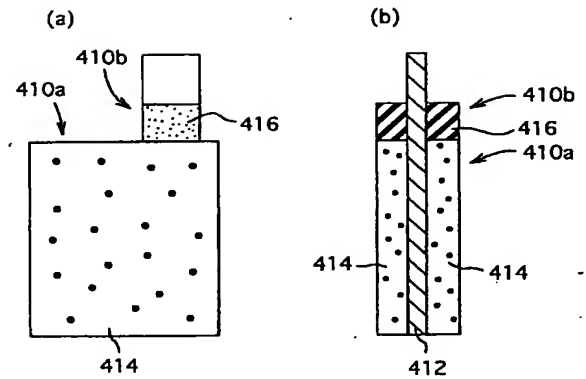
【図 17】



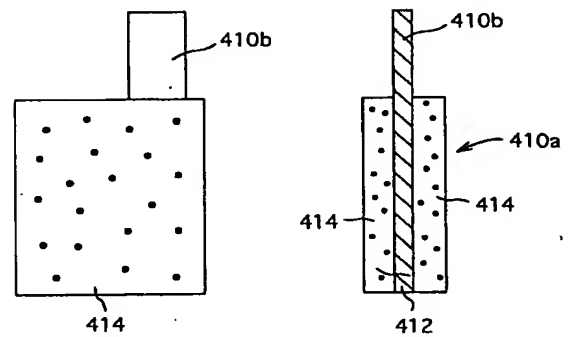
【図 15】



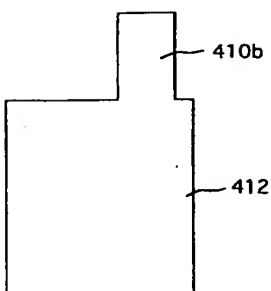
【図 21】



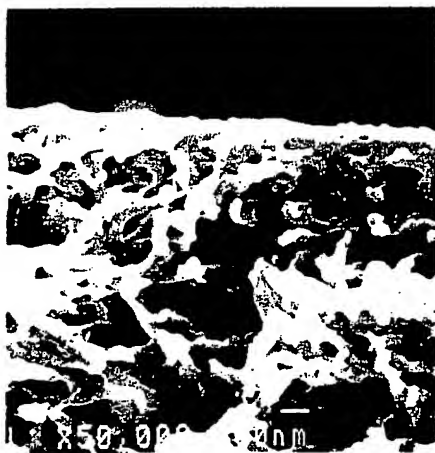
【図 23】



【図 22】

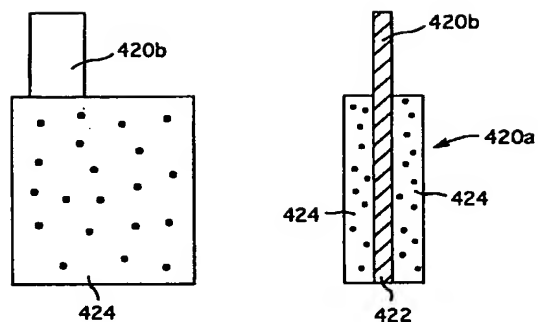


【図 16】

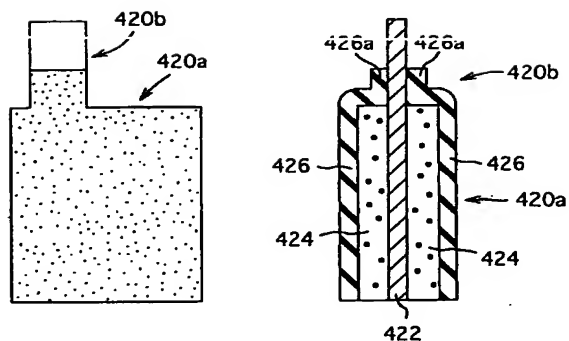


100nm

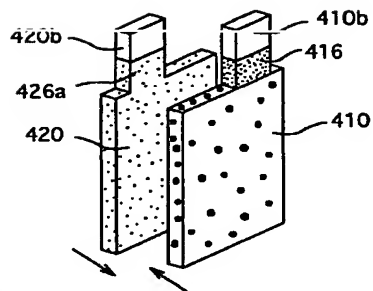
【図 25】



【図 24】



【図 26】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/04

識別記号

F I
H01M 10/04

テームド* (参考)
W

(72) 発明者 天野 忠義
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 細川 徳一
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 新開 竜一郎
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 山田 学
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA04 AA08 AA10 BA03
BB11
5H021 BB12 CC00 CC17 EE02 EE08
EE10 EE15 HH02 HH10
5H022 AA09 AA18 CC19 KK03
5H028 AA05 BB07 CC05 CC08 CC10
CC12 EE06 HH02 HH05
5H029 AJ02 AJ12 AJ14 AK03 AL06
AL07 AM03 AM07 BJ02 BJ03
BJ14 CJ11 CJ22 DJ01 DJ04
DJ05 DJ07 DJ13 EJ12 HJ01
HJ04 HJ10